

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки (специальность) 21.04.01 «Нефтегазовое дело»
Профиль «Управление разработкой и эксплуатацией нефтяных и газовых месторождений»
Кафедра разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы	
Влияние асфальтенов, смол и парафинов на реологические свойства нефтей различных месторождений	

УДК 665.7.035.6

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ6В	Кулышкина Софья Германовна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Манжай Владимир Николаевич	д.х.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОНД	Романюк Вера Борисовна	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ООД	Абраменко Никита Сергеевич			

Консультант-лингвист

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОИЯ	Болсуновская Людмила Михайловна	к.ф.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Отделение «Нефтегазовое дело»	Зятиков Павел Николаевич	д.т.н., профессор		

Томск – 2018 г

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа природных ресурсов

Направление подготовки (специальность) 21.04.01 «Нефтегазовое дело»

Профиль «Управление разработкой и эксплуатацией нефтяных и газовых месторождений»

Кафедра разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП

Зятиков П.Н.

(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
2БМ6В	Кулышкина Софья Германовна

Тема работы:

Особенности интерпретации гидродинамических исследований скважин с горизонтальным окончанием	
Утверждена приказом директора	1396/с от 01.03.2018

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Научные статьи, публикации на основе которых проводился литературный обзор и сравнительный анализ результатов исследования поведения неньютоновских жидкостей.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	Исследование влияние асфальтенов, смол и парафинов на реологические свойства нефти.
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент	Романюк В.Б.
Социальная ответственность	Абраменко Н.С.
Иностранный язык	Болсуновская Л.М.
Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Манжай Владимир Николаевич	д.х.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ6В	Кулышкина Софья Германовна		

Министерство образования и науки Российской Федерации
 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа природных ресурсов

Направление подготовки (специальность) 21.04.01 «Нефтегазовое дело»

Профиль «Управление разработкой и эксплуатацией нефтяных и газовых месторождений»

Кафедра разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
 выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
19.03.2018	Теоретические аспекты влияния различных факторов на реологические свойства нефти	20
26.03.2018	Особенности применения метода Анализа добычи	20
09.04.2018	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	20
16.04.2018	Социальная ответственность	20
23.04.2018	Иностранный язык	20

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Манжай Владимир Николаевич	Д.Х.Н.		

СОГЛАСОВАНО:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ООП	Зятиков Павел Николаевич	Д.Т.Н.		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

№ 1	Результаты обучения 2
P1	Применять глубокие естественнонаучные, математические, экономические и инженерные знания для решения научных и практических задач в нефтегазовом секторе экономики
P2	Применять глубокие профессиональные знаний для решения междисциплинарных инженерных задач в области моделирования месторождений нефти и газа
P3	Планировать и проводить аналитические и экспериментальные исследования с использованием новейших достижений науки и техники, уметь критически оценивать результаты и делать выводы, полученные в сложных и неопределенных условиях
P4	Проявлять глубокую осведомленность о передовых знаниях и открытиях в области нефтегазовых технологий с учетом передового отечественного и зарубежного опыта, уметь использовать новые знания
P5	Использовать инновационный подход при разработке новых идей и методов проектирования объектов нефтегазового комплекса
P6	Соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда, выполнять требования по защите окружающей среды
P7	Быстро ориентироваться и выбирать оптимальные решения в многофакторных ситуациях, владеть методами и средствами математического моделирования технологических процессов и объектов
P8	Эффективно использовать любой имеющийся арсенал технических средств для максимального приближения к поставленным производственным целям при разработке и реализации проектов, проводить экономический анализ затрат, экономической эффективности, маркетинговые исследования
P9	Эффективно работать индивидуально, в качестве члена и руководителя команды, умение формировать задания и оперативные планы всех видов деятельности, распределять обязанности членов команды, готовность нести ответственность за результаты работы
P10	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности
P11	Активно владеть иностранным языком на уровне, позволяющем работать в интернациональной среде, разрабатывать документацию и защищать результаты инженерной деятельности

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Студенту:

Группа	ФИО
2БМ6В	Кулышкиной Софьи Германовне

Институт		Кафедра	
Уровень образования	магистр	Направление/специальность	21.04.01 «Нефтегазовое дело»

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:	
<i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ) материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<i>Расчет сметной стоимости выполняемых работ, согласно применяемой техники и технологии</i>
<i>2. Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	<i>РД 153-39-007-96 Регламент составления проектных технологических документов на разработку нефтяных и газонефтяных месторождений.</i>
<i>3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	<i>1. Налоговый кодекс Российской Федерации. 2. ФЗ-213 от 24,07,2009 в редакции от 09,03,2016 г. №55-ФЗ</i>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<i>1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	<i>Обоснование целесообразности внедрения нового метода исследования скважин</i>
<i>2. Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>	<i>Линейный график выполнения работ</i>
<i>3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей) финансовой, бюджетной социальной и экономической исследования</i>	<i>Расчет экономической эффективности внедрения новой техники или технологии</i>
Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):	
<i>1. Совмещенный график зависимости технологической себестоимости от производственной программы.</i>	
Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Романюк В.Б.	К.Э.Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ6В	Кулышина Софья Германовна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2БМ6В	Кулышкина Софья Германовна

Институт	ИПР	Кафедра	ГРНМ
Уровень образования	магистратура	Направление/специальность	Нефтегазовое дело

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Объектом исследования данной работы является лабораторные исследования нефти и нефтепродуктов и их реологические свойства.
--	--

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Производственная безопасность</p> <p>1.1. Анализ вредных факторов, которые может создать объект исследования.</p> <p>1.2. Анализ опасных факторов, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследования.</p>	<p>1.1. Анализ вредных факторов, которые может создать объект исследования.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Вредные вещества - Повышенный уровень шума на рабочем месте - Недостаточная освещенность рабочей зоны <p>1.2. Анализ опасных факторов, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследования.</p> <ul style="list-style-type: none"> 1.2.1 Механические опасности 1.2.2 Аппараты под давлением 1.2.3 Электробезопасность
<p>2. Экологическая безопасность:</p> <p>2.1. Анализ возможного влияния объекта исследования и производственного процесса на окружающую среду.</p> <p>2.2. Обоснование мероприятий по защите окружающей среды.</p>	<p>2.1. Анализ возможного влияния объекта исследования и производственного процесса на окружающую среду</p> <p>- анализ воздействия объекта на атмосферу:</p> <p>Строительство и эксплуатация объектов нефтедобычи связаны с выделением загрязняющих веществ в атмосферный воздух;</p> <p>- анализ воздействия объекта на гидросферу:</p> <p>Сточные воды нефтеперерабатывающих предприятий отводятся по двум системам канализации. Воды первой системы используются повторно. Воды второй попадают в естественные водоемы.</p> <p>- анализ воздействия объекта на литосферу:</p> <p>Главным источником загрязнения служат отходы нефтеперерабатывающих заводов, которые содержат золу, отработанные адсорбенты, разнообразные осадки, пыль,</p>

	<p>смолу и другие твердые вещества, образующиеся непосредственно при переработке нефти, а также при очистке сточных вод и атмосферных выхлопов.</p> <p>2.2. Обоснование мероприятий по защите окружающей среды.</p> <p>Все отработанные нефтепродукты подлежат обязательному сбору в целях охраны окружающей среды от загрязнения.</p>
<p>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p> <p>3.1 Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований на производстве.</p> <p>3.2. Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС.</p>	<p>3.1 Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований на производстве.</p> <p>Разлив нефти. Загрязнение нефтью нарушает важнейшие звенья, естественные процессы и взаимосвязи в экологических системах, что является причиной сокращения их продуктивности.</p> <p>3.2. Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС.</p> <p>Ликвидация чрезвычайных ситуаций осуществляется силами и средствами организаций, органов местного самоуправления, органов исполнительной власти субъектов Российской Федерации, на территориях которых сложилась чрезвычайная ситуация.</p>
<p>4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – характерные для проектируемой рабочей зоны: – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<p>- характерные для проектируемой рабочей зоны:</p> <p>Химическая лаборатория должна соответствовать санитарным нормам СНиП 535-81.</p> <p>- организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны:</p> <p>Правила пожарной безопасности в лаборатории. Все помещения лаборатории должны соответствовать требованиям электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.</p>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Абраменко Н.С.			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ6В	Кулышкина Софья Германовна		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 90 страниц 30 рисунков, 21 таблица, 27 источников, 1 приложение.

Ключевые слова:

Нефть, асфальтены, смолы, парафины, неньютоновские жидкости, реология

Объектами исследования являются нефти, обладающие неньютоновскими свойствами.

Цель данной работы:

Разработка научно-технологических способов регулирования реологических свойств высоковязких нефтей с неньютоновскими свойствами для оптимизации процессов добычи и транспорта по трубопроводам.

Для достижения поставленной задачи необходимо было решить следующие **задачи:**

1. Методом ротационной вискозиметрии исследовать влияние скорости сдвига на псевдопластичные свойства образцов высоковязких нефтей различных месторождений.
2. Исследовать влияние температура на вязкость нефтей с высоким содержанием асфальтенов и парафинов.
3. Провести теоретическое обоснование полученным экспериментальным результатам.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Результаты полученных экспериментальных и теоретических исследований могут быть востребованы для снижения энергетических затрат при перекачке нефти как по насосно-компрессорным трубам, так и по промысловым нефтепроводам системы сбора скважинной продукции.

Область применения: объекты нефтяной промышленности

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ И НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

АСП – асфальтены, смолы, парафины

АС – асфальтены, смолы

С – смолы

ССЕ – сложные структурные единицы

ПЗП – призабойная зона пласта

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод

НДС -нефтяные дисперсные структуры

Уравнение АФЭ – уравнение Аррениуса– Френкеля – Эйринга

ПАА – полиакриламид

ПВС -поливиниловый спирт

ФКС - фотонно-корреляционной спектроскопия

ПАВ - поверхностно-активные вещества

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	12
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	14
1.1 Проблемы и технологии добычи, подготовки и перекачки нефти с аномальными свойствами.....	14
1.2 структура нефтей с аномальными свойствами	18
1.3. Реология нефти с аномальными свойствами	27
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	33
2.1 Объекты исследования	33
2.2 Методы исследования.....	35
3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	38
3.1 Ньютоновские жидкости	38
3.2 Полимерные растворы	40
3.2.1 Поливиниловый спирт.....	40
3.2.2 Полиакриламид	41
3.3 неньютоновские нефти	44
3.4 обоснование результатов.....	52
4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ	56
3 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ ПРЕДПРИЯТИЯ	62
3.1 Производственная безопасность.....	63
3.2 Экологическая безопасность.....	67
3.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	68
3.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	70
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	73
ПРИЛОЖЕНИЕ А	76

ВВЕДЕНИЕ

Аномальность в поведении нефтей некоторых месторождений является следствием наличия в них сложных структурных единиц, придающие таким нефтям специфические реологические свойства и заметно отличающие их от обычных жидкостей [1].

Изучение поведения аномальных нефтей является актуальной проблемой нефтяной отрасли, так как это путь к повышению эффективности эксплуатации скважин, поскольку при разработки месторождений такого типа нефтей эксплуатации осложняется проявлением аномалий вязкости и подвижности нефти, образованием АСПО и высоковязких эмульсий в призабойной зоне пласта (ПЗП). Актуальность проблемы растет и по другой причине: за последнее десятилетие в структуре российских запасов существенно возросла доля трудноизвлекаемых, в том числе тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов [2].

Цель работы: Разработка научно-технологических способов регулирования реологических свойств высоковязких нефтей с неньютоновскими свойствами для оптимизации процессов добычи и транспорта по трубопроводам.

Основные задачи исследований:

- 1). Методом ротационной вискозиметрии исследовать влияние скорости сдвига на псевдопластичные свойства образцов высоковязких нефтей различных месторождений.
- 2). Исследовать влияние температура на вязкость нефтей с высоким содержанием асфальтенов и парафинов.
- 3). Провести теоретическое обоснование полученным экспериментальным результатам.

Научная новизна работы:

- Исследовано влияние скорости сдвига на псевдопластичные свойства образцов высоковязких нефтей различных месторождений.

- Выявлены зависимости вязкости нефтей с высоким содержанием АСП от скорости сдвига, температуры и среды.
- Определены физико-химические обоснования полученным результатам.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Результаты полученных экспериментальных и теоретических исследований могут быть востребованы для снижения энергетических затрат при перекачке нефти как по насосно-компрессорным трубам, так и по промысловым нефтепроводам системы сбора скважинной продукции.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования являются нефти с высоким содержанием АСП. Исследование реологических свойств образцов нефти проводили методом ротационной вискозиметрии. Определение размеров ССЕ производили с помощью метода фотонно-корреляционной спектроскопии (ФКС), основанном на счёте фотонов рассеянного лазерного излучения. Исследования проводились на приборе «Photocor Complex», разработанном в лаборатории фазовых переходов и критических явлений Института проблем нефти и газа РАН.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Проблемы и технологии добычи, подготовки и перекачки нефти с аномальными свойствами

При этом добыча такого сырья растет значительно медленнее, чем его доля в общем объеме запасов. Этот дисбаланс, особенно характерный для старых добывающих регионов, ведет к сокращению ресурсной базы и ухудшению ее качества. Мировые ресурсы тяжелых и битуминозных нефтей значительно превышают запасы легких нефтей и оцениваются в количестве 750 млрд тонн. Наиболее крупными запасами располагают Канада (386 млрд тонн, из которых 25 млрд тонн извлекаемые) и Венесуэла (335 млрд тонн, из них 70 млрд тонн извлекаемые), значительные запасы также имеют Мексика, США, Россия, Кувейт и Китай [4]. На территории Российской Федерации основная часть ресурсов тяжелых нефтей и природных битумов приурочена к месторождениям Волго–Уральской, Тимано–Печорской и Западно–Сибирской нефтегазоносных провинций, их геологические ресурсы по разным оценкам составляют 30–75 млрд. тонн. Вопрос освоения ресурсов таких нефтей особенно актуален сейчас, в связи со снижением в последнее время объемов прироста запасов кондиционных нефтей.

Тяжелые нефти и природные битумы характеризуются высоким содержанием ароматических углеводородов, смолистоасфальтеновых веществ, высокой концентрацией металлов и сернистых соединений, высокими значениями плотности и вязкости, повышенной коксуемостью, что приводит к высокой себестоимости добычи, практически невозможной транспортировке по существующим нефтепроводам и нерентабельной, по классическим схемам, нефтепереработке.

Добыча тяжелых высоковязких нефтей при помощи технологий для обычных нефтей ведет к низкой нефтеотдаче и потере ценных попутных компонентов, что оборачивается недополученной прибылью и наносит вред экологии. Доведение исходного сырья до требуемого качества достигается

разбавлением более легкой нефтью или переработкой до получения так называемой синтетической нефти. Иногда для транспортировки тяжелых высоковязких нефтей строятся специальные трубопроводы с подогревом, что также увеличивает издержки производства.

Большинство российских НПЗ не рассчитаны на переработку тяжелых высоковязких нефтей. Некоторые тяжёлые высоковязкие нефти могут быть переработаны на НПЗ в смеси с обычными нефтями по традиционным технологиям. Другие такие нефти могут перерабатываться только на специализированных предприятиях, выпускающих ограниченный ассортимент нефтепродуктов. Решение вопроса рациональной переработки тяжёлых высоковязких нефтей затруднено тем, что данные по их свойствам и составу весьма неполны, разноречивы и не носят системного характера. Отсутствие информации затрудняет привлечение новых инвесторов к решению вопроса переработки новых для них видов сырья.

Экономически целесообразной и возможной добыча тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов представляется только благодаря развитию и применению эффективных технологий их переработки с получением товарных нефтепродуктов с высоким отличием рыночной цены от себестоимости. Что позволит окупить дорогостоящие технологии их добычи, многократно превышающие аналогичные затраты при добычи кондиционных нефтей.

На сегодняшний день известно достаточно много технологий извлечения тяжелых нефтей и природных битумов, которые на практике доказали свою эффективность: это циклическая закачка пара, парогравитационный метод дренирования, холодная добыча, извлечение растворителями в парообразном состоянии, процесс с добавлением растворителя, комбинации внутрислоевого горения и добычи нефти из горизонтальной скважин, новая технология, предполагающая использование катализаторов окисления.

В настоящее время используются разнообразные методы разработки месторождений природных битумов, применимость которых обуславливается геологическим строением и условиями залегания пластов, физико-химическими свойствами пластового флюида, состоянием и запасами углеводородного сырья, климатогеографическими условиями, наличием инфраструктуры и другими факторами. Наиболее популярными являются добыча карьерным способом и тепловые методы добычи [4].

Разрабатывая карьерным способом, порода, насыщенная битумом извлекается открытым способом, а поэтому есть ограничения глубины залегания (75 м) [5].

Оптимизация процессов транспортировки нефтяных систем по трубопроводам связана с проблемой уменьшения гидродинамического сопротивления. Частично это проблема может быть решена в результате улучшения технических характеристик труб, насосного оборудования, резервуарного парка и т. д., но также можно использовать специальное целенаправленное воздействия на нефтяные системы непосредственно в ходе самой транспортировки.

Существует три способа перекачки аномальновязких нейтей:

1). Способы, основанные на перекачки нефти по маловязкому пристенному слою. В этом случае в центральной стержневой части трубопровода движется более вязкая жидкость, чем в наружной кольцевой бласти. Пристенный слой может образоваться в результате подлива пресной или пластовой воды с добавлением разливчных ПАВ. Образовавшийся структура типа нефть в воде обладает значительно меньшим гидродинамическим трением по сравнению с потоком безводной нефти [6].

Одним из методов снижения гидравлических сопротивлений в трубопроводе является уменьшение шероховатости стенок. При помощи добавок различных веществ стенки промышленных трубопроводов с

естественной шероховатостью можно приблизить к гидравлическим гладким и свеститаким образом гидравлические потери к минимуму.

Нетрадиционным методом формирования кольцевого пристенного слоя является обработка части нефти озоном [7].

При подкачке пресной или пластовой воды в трубопровод можно получить отрицательный эффект – образование стойких нефтяных эмульсий. Присутствие в нефти минеральных солей вызывает усиленную коррозию металла трубопровода и оборудования, что существенно затрудняет переработку нефти. А наличие механических примесей «помогает» образованию эмульсий, повышает абразивный износ трубопроводов, затрудняет переработку нефти.

2). Улучшение реологии нейтей с помощью физических воздействий. Например, влияние тепловых полей. Некоторые авторы отмечают положительное влияние переменного электрического поля на реологические свойства неньютоновских нефтей [8]. В работах [9] и [10] в качестве источника тепла для высоковязких нефтей используют мощный ультразвук. Применение высокочастотных электромагнитных полей в области частот, совпадающих с собственными частотами вращения дипольных моментов жидкости, способствует возникновению магнитореологического эффекта. Также существуют методы, основанные на ударно-волновом воздействии. Под действием ударной волны происходит деструкция макромолекулярных цепей, а увеличения числа более простых компонентов приводит к уменьшению вязкости нефти.

При проведении опытов с нефтями, содержащими значительные количества САВ, было установлено, что под действием магнитного поля происходит существенное уменьшение предельного напряжения сдвига и вязкости. В работе [11] описан способ транспортировки нефти с обработкой импульсно-циклическим магнитным полем переменной напряженности. В результате изменяются реофизические характеристики жидкости.

3). Улучшение реологических свойств нефти после ввода малозвязких разбавителей и композитных составов. Для снижения температуры застывания вводятся депрессорные присадки, которые представляют собой смеси поверхностно-активных веществ: нафтенат алюминия [12], смесь азотистых ПАВ и смачивающих реагентов [13], гидроксилаты алюминия на основе нафтенновых кислот, промышленных фракций синтетических жирных кислот C_{17-20} , C_{18-23} , C_{10-16} или жирных кислот C_{10-18} [19]. Стоит отметить, что ввод растворителей существенно повысит затраты на транспортировку.

При изучении состава и свойств нефти, а также для применения рациональных технологий при добыче и дальнейшем практическом использовании необходимо учитывать не только её молекулярно-компонентный состав, но и коллоидно-дисперсную структуру нефтяных систем.

1.2 Структура нефтей с аномальными свойствами

Как известно, нефть, в отличие от истинных растворов, не является простой многокомпонентной смесью индивидуальных органических соединений. Она обладает набором свойств, присущих коллоидным системам и обсужденным выше (броуновское движение и диффузия надмолекулярных образований, осмос и т.д.). Поэтому в настоящее время нефть относят к категории нефтяных дисперсных систем (НДС), в которых кроме прочных ковалентных связей между атомами в различных органических молекулах, реализуются ещё и энергетически более слабые межмолекулярные взаимодействия за счет ван-дер-ваальсовых сил (табл.1.1). К числу таких сил относятся ориентационные, индукционные и дисперсионные, а также взаимодействия за счет образования водородных связей между атомами водорода и гетероатомами различных молекул нефтяной смеси. Как следует из таблицы 1.1, энергия взаимодействия за счет водородных связей заметно превосходит величины других межмолекулярных взаимодействий.

Таблица 1.1- Энергия межмолекулярного взаимодействия

Тип связи	Энергия образования, кДж/моль	Примечания
$O_э-H\cdots N$	20	$O_э$ – атом кислорода эфира
$N-H\cdots O_k$	17–30	O_k – атом кислорода кислоты
$O_c-H\cdots Cl$		O_c – атом кислорода спирта
$O_в-H\cdots O_c$	23	$O_в$ – атом кислорода воды
$O_c-H\cdots O_в$	23	
$O_c-H\cdots O_c$	22	
$O_в-H\cdots O_э$	16	
$O_c-H\cdots C_\pi$	7	$C_\pi - \pi$ – орбиталь бензольного кольца
$C_c-H\cdots C_\sigma$	6	C_σ – атом углерода в циклоалканах
$C_\pi-H\cdots O_э$	6	
$C_\pi-H\cdots O_c$	6	
$C_1-H\cdots C_1$	4	C_1 – первичный атом углерода
$C_1-H\cdots C_1^*$	2	
$C_1-H\cdots C_2$	6	C_2 – вторичный атом углерода
$C_1-H\cdots C_2^*$	3	
$C_1-H\cdots C_3$	8	C_3 – третичный атом углерода
$C_2-H\cdots C_2$	8	
$C_2-H\cdots C_2^*$	4	
$C_3-H\cdots C_2$	8	
$C_\pi-H\cdots C_1$	6	
$C_\pi-H\cdots C_2$	6	
$C_\pi-H\cdots C_3$	6	

* Энергия образования межмолекулярной связи

Если энергия межмолекулярного взаимодействия компонентов нефти больше энергии теплового движения ($E \gg kT$), то в системе возникают сложные структурные единицы (ССЕ), которые существуют в дисперсионной среде нефтяной системы в виде надмолекулярных образований.

Дисперсионная среда такой системы состоит в основном из низкомолекулярных и легкокипящих компонентов нефти.

Сложная структурная единица— это фрагмент нефтяной системы, преимущественно имеющий форму близкую к сферической, построенный из компонентов нефти и способный существовать при конкретных термодинамических условиях (P , T , C_i). В составе ССЕ различают относительно упорядоченную внутреннюю область (ядро), состоящую из высокомолекулярных алканов (парафинов) или полиареновых углеводородов и других высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых соединений (рис.4.3). Ядро ССЕ, радиус которого (r), окружено достаточно рыхлой сольватной оболочкой с толщиной (h), состоящей из смолисто-асфальтеновых соединений невысокой молекулярной массы, а поэтому менее способных к межмолекулярному взаимодействию и построению упорядоченных структур. Сложные структурные соединения нефти занимают промежуточное положение между молекулярными растворами и грубодисными гетерогенными системами. Они формируются либо в ходе диспергирования крупных агломератов, состоящих из высококипящих компонентов нефти, либо в процессе конденсации индивидуальных высокомолекулярных соединений нефти.

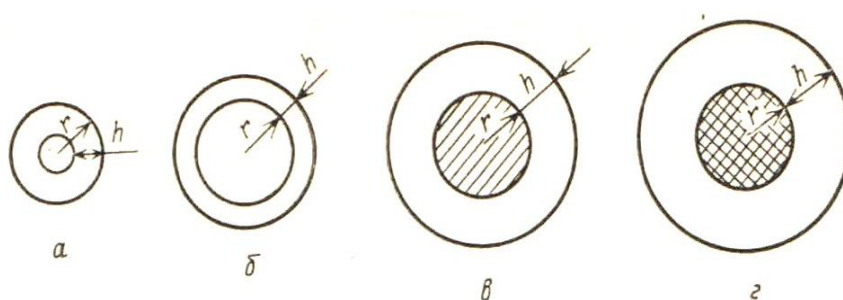
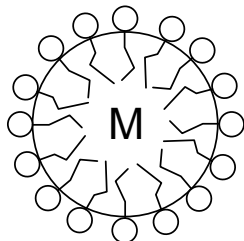


Рисунок.1.1 - Разновидности сложной структурной единицы:

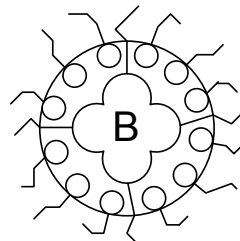
- а) — пора (адсорбционно-сольватный слой на ее внутренней поверхности);
- б, в, г) — ССЕ с ядром из пузырька, комплекса и агрегата соответственно (адсорбционно-сольватный слой на поверхности ядра);

r и h – величины радиуса и адсорбционно-сольватного слоя ССЕ

Между мицеллами и ССЕ имеется принципиальное различие, т.к. мицеллы построены из дифильных молекул, а для формирования сложных структурных единиц нефтяной системы это условие необязательно.



а) мицелла в воде



б) мицелла в масле

Рисунок 1.2 - Мицеллы

Понятие ССЕ для описания структуры нефтей впервые было введено Пфейфером и Нейманом. Большой вклад в развитие этих представлений, а также в изучение структуры и свойств ССЕ внес также наш соотечественник Зигидулла Исхакович Сюняев. По их представлениям ядро ССЕ в нефтях с высоким содержанием смол и асфальтенов построено из высокомолекулярных полициклических углеводородов, для которых энергетически выгодной является структура надмолекулярного ассоциата, при которой гетероатомы и полярные функциональные группы ($-\text{COOH}$; $-\text{OH}$; $-\text{NH}_2$ и др.) находятся в сердцевине ядра, а малополярные углеводородные фрагменты обращены в сторону сольватной оболочки. Если же в нефти содержится высокий процент высокомолекулярных алканов (парафинистая нефть), то вследствие высокой температуры плавления таких соединений при охлаждении нефти происходит их кристаллизация с образованием микрозародышей новой фазы.

Межфазное натяжение структурированных ядер ССЕ, образованных выкристаллизовавшимися молекулами парафинов или надмолекулярными ансамблями из молекул полиаренов, значительно больше, чем межфазное натяжение на границе между жидкими фазами в состоянии, когда нефть находится в нагретом и диспергированном до индивидуальных молекул

состоянии. Поэтому при дальнейшем охлаждении на центрах (зародышах) кристаллизации происходит осаждение алканов всё меньшей молекулярной массы, а затем адсорбция природных (нефтяных) ПАВ, которые представлены гетероорганическими соединениями и смолами. Дисперсные частицы ССЕ с ядрами из тугоплавких парафинов при обратимом нагревании могут быть снова диспергированы до молекулярного состояния.

В отличие от парафинов другие высокомолекулярные соединения нефти, например асфальтены, могут образовывать дисперсные частицы и при высоких температурах, при которых происходят деструктивно-рекомбинационные процессы, сопровождающиеся дегидрированием или раскрытием ненасыщенных связей. При рекомбинации возникших радикалов происходит формирование новых химических связей. Таким образом, результатом такого высокотемпературного воздействия является образование плотно «сшитых» карбеновых и карбоидных структур, неразрушающихся затем и в области достаточно высоких температур.

В общем случае ССЕ, состоящая из ядра и сольватного слоя находится в состоянии динамического равновесия адсорбция – десорбция. Избирательная и самопроизвольная адсорбция некоторых компонентов нефти, обладающих свойствами ПАВ, на поверхности ядер ССЕ обусловлена тем, что на границе между сформированным ядром независимо от его природы (парафиновая или асфальтосмолистая), имеет место избыточная поверхностная энергия. Отдельные компоненты нефтяной системы представляют собой набор гомологов, которые в зависимости от своего строения и ГЛБ (гидрофильно-липофильного баланса) имеют различное поверхностное натяжение. Поэтому рост частицы ССЕ идет постепенно в процессе адсорбции на ядре слоев, состоящих из молекул определенного химического строения и обладающих способностью понижать и сводить к минимуму межфазное натяжение между сольватной оболочкой дисперсной частицы и окружающей её дисперсионной средой.

При увеличении концентрации ССЕ в нефтяной дисперсной среде, когда вероятность их столкновения велика, в системе образуются вторичные и более крупные ССЕ. При слиянии ядер небольших первичных ССЕ происходит образование вторичной ССЕ с более крупным ядром и с другой толщиной сольватного слоя.

Одним из эффективных способов обнаружения ССЕ с полиареновым ядром в нефтяных дисперсных системах является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), который под действием магнитного поля регистрирует в системе наличие свободных радикалов, т.е. соединений с неспаренными электронами. Свободные радикалы простых органических молекул являются очень активными и реакционно способными частицами, поэтому время их жизни чрезвычайно мало. Но свободные радикалы нефтяных систем являются долгоживущими и стабильными потому, что их неспаренные электроны делокализованы и стабилизированы в системе сопряженных ненасыщенных связей, характерных для полиаренов. Существенный вклад в обоснование и разработку этого метода исследования внес Феликс Георгардович Унгер.

Необходимо отметить, что вследствие сложности и нестабильности нефтяных дисперсных систем результаты исследования ССЕ, проведенные различными физико-химическими методами зачастую заметно отличаются. Например, размеры ядер ССЕ одной и той же нефти, определенные рентгенографией, имеют заниженные значения (~5 нм) по сравнению с размерами, найденными при помощи электронной микроскопии (~10 нм). Это связано, по-видимому, с тем, что рентгенографически фиксируют только упорядоченную область структуры ядра, а при помощи электронного микроскопа определяют размеры ядра с частью адсорбционно связанного, но относительно хаотичного сольватного слоя.

Определение оптическими методами структуры и размеров ССЕ нефтяных дисперсных систем весьма затруднительно также из-за того, что

большинство нефтей содержит высокий процент полициклических ареновых соединений, которые вследствие наличия полисопряженных связей интенсивно поглощают электромагнитное излучение в видимой части спектра. Следствием поглощения света является, как правило, черный свет нефти. Поэтому большинство спектральных методов исследования могут быть использованы только для идентификации индивидуальных соединений нефти или для исследования ССЕ в оптически прозрачных средах (индивидуальные углеводороды, бензин, керосин, дизельное топливо).

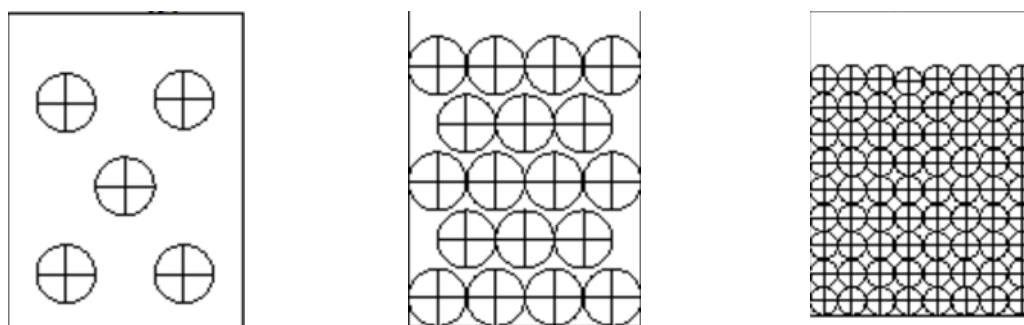
Одним из информативных методов выделения и исследования НДС является седиментация ССЕ при ультрацентрифугировании. Поскольку в нефти существует набор дисперсных частиц различных по размерам, то этим методом можно установить не только средний размер частиц, но и их полидисперсность. Этим методом в зависимости от времени седиментации можно провести препаративное разделение крупных надмолекулярных структур на отдельные фракции и после разрушения выделенных ССЕ можно изучить их компонентный состав.

Нефтяные дисперсные системы делятся на свободно-дисперсные и связано-дисперсные НДС. В свободно-дисперсном состоянии (рис.1.3) между частицами ССЕ существуют прослойки маловязкой дисперсионной среды. Силы взаимодействия (имеющие электрическую природу) между частицами ССЕ в неполярной дисперсионной среде с низкой диэлектрической проницаемостью невелики, поэтому они являются кинетически независимыми и участвуют в хаотичном броуновском движении.

При действии же внешней силы все молекулы дисперсионной среды, а также и более крупные частицы НДС, начинают двигаться в заданном направлении, т.е. реализуется процесс течения. Вязкость свободно-дисперсной системы может быть рассчитана по уравнению Эйнштейна. При увеличении скорости течения вследствие трения, возникающего между смежными слоями жидкости, адсорбционно-сольватные слои ССЕ частично

разрушаются («истираются»), при этом происходит уменьшение размеров частиц и, следовательно, величины их суммарной объёмной доли (ψ), входящей в уравнение Эйнштейна. Поэтому вязкость такой свободно-дисперсионной среды зависит от скорости течения, точнее, от градиента скорости ($\dot{\gamma} = dU/dy$).

По мере увеличения концентрации ССЕ свободно-дисперсная система переходит в связано-дисперсную, в которой частицы ССЕ начинают соприкасаться и между ними возникают относительно прочные межмолекулярные взаимодействия, обеспечивающие некоторую структурно-механическую прочность системе, которая вследствие этого теряет текучесть (рис.5.3в). Но, при наложении внешней силы, превышающей предел прочности связано-дисперсной системы, происходит разрушение структуры (пространственного каркаса, построенного за счет сил ММВ) и начинается процесс течения.



а) $0 < \Psi < 1$; $C < C_{\text{опт.}}$ б) $\Psi \approx 1$; $C = C_{\text{опт.}}$ в) $\Psi = 1$; $C > C_{\text{опт.}}$

Рисунок 1.3 - Свободно-дисперсная (а) и связано-дисперсная (в) системы. Переходное состояние с максимально плотной упаковкой ССЕ (б)

В зависимости от величины внешней силы, действующей на связано-дисперсную НДС, она вначале подвергается обратимой (упругой), а затем и необратимой (пластичной) деформации, которая при дальнейшем увеличении нагрузки переходит в течение. Раздел естествознания, в котором изучается поведение систем под действием внешних сил и развитие в них деформаций, называется реологией.

Таким образом, при увеличении концентрации ССЕ в НДС происходит сближение частиц и переход свободно-дисперсных систем в связано-дисперсные, которые могут образовывать пространственные структуры двух типов: коагуляционные и конденсационные.

Коагуляционные структуры (гели, студни, стеклообразные тела и т.д.) бывают, как правило, мало упорядоченными и взаимодействие в них между ССЕ реализуется через слабые силы межмолекулярного взаимодействия (ММВ). Такое изотропное или аморфное состояние коагуляционных структур характеризуется отсутствием в них строгой периодичности, присущей кристаллическим телам. Изотропное вещество (например, битум) не имеет четко фиксированной температуры плавления и при повышении температуры оно вначале размягчается, а затем постепенно переходит в жидкость.

В конденсационном состоянии присутствует более строгий порядок в расположении частиц в системе, у которых появляются анизотропные свойства. Механические свойства таких систем оценивают величиной предела прочности. У анизотропных веществ имеется зависимость физико-химических свойств (механических, оптических, магнитных) от выбранного направления.

Например, графит, пространственная микроструктура которого изображена на рисунке 1.4 б, является примером конденсационной системы. Графит можно получить из битума (коагуляционная структура) после его термического дегидрирования.

Графит из-за неравноценности связей между атомами углерода легко разделяется на тончайшие слои при действии сдвигового (касательного, тангенциального) напряжения.

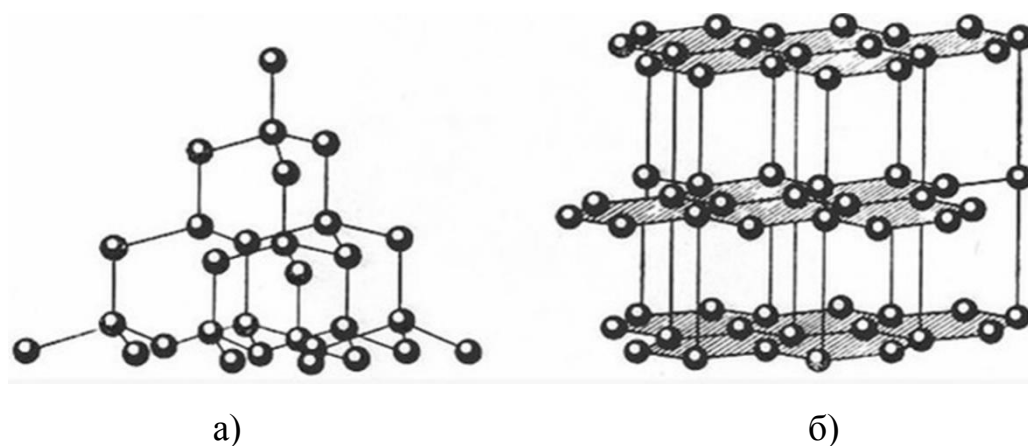


Рисунок 1.4 - Кристаллическая решетка алмаза (а) и графита (б)

Стабильность коагуляционных структур оценивают по фактору устойчивости к расслоению (Φ_y), который определяют после центрифугирования системы с ускорением $g = \omega^2 \cdot r$ и рассчитывают по формуле $\Phi_y = \frac{C_1}{C_2}$, в которой C_1 – концентрация ССЕ в верхней части центрифугата; C_2 – концентрация в нижней части центрифугата. Величины концентраций ССЕ до и после центрифугирования определяют оптическими методами исследования. Фактор устойчивости систем изменяется в интервале от 0 до 1.

1.3. Реология нефти с аномальными свойствами

Аномальность в поведении нефтей некоторых месторождений является следствием наличия в них сложных структурных единиц, придающие таким нефтям специфические реологические свойства и заметно отличающие их от обычных жидкостей. Деформации бывают обратимыми (упругими) и необратимыми (пластичными). Течение жидкостей представляют собой бесконечно большие и необратимые деформации, которые происходят под действием внешней силы.

Классификация жидкостей по реологическим характеристикам :

1) жидкости, вязкость которых постоянна при фиксированной температуре и не зависит от скорости сдвига $\eta = f^*(\dot{\gamma})$, называются **НЬЮТОНОВСКИМИ**.

2) жидкости, вязкость которых зависит от скорости сдвига $\eta = f^*(\dot{\gamma})$, называются **НЕНЬЮТОНОВСКИМИ**.

2а) если при увеличении скорости сдвига вязкость жидкости уменьшается, то такая жидкость называется **псевдопластической** (например, высокосмолистые нефти или растворы полимеров).

2б) если при увеличении скорости сдвига вязкость жидкости увеличивается, то такая жидкость называется **дилатантной** (например, цементный раствор).

2в) если до некоторого значения приложенного напряжения сдвига, называемого критическим (предельным или пороговым), система не течет, а после превышения его начинает необратимо деформироваться, то она называется **вязкопластичным** телом или **бингамовским** пластиком.

Исследование поведения неньютоновских жидкостей обычно проводят на ротационных вискозиметрах и по полученным результатам строят полные реологические кривые течения (рис.8.1), представляющие собой графические зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига.

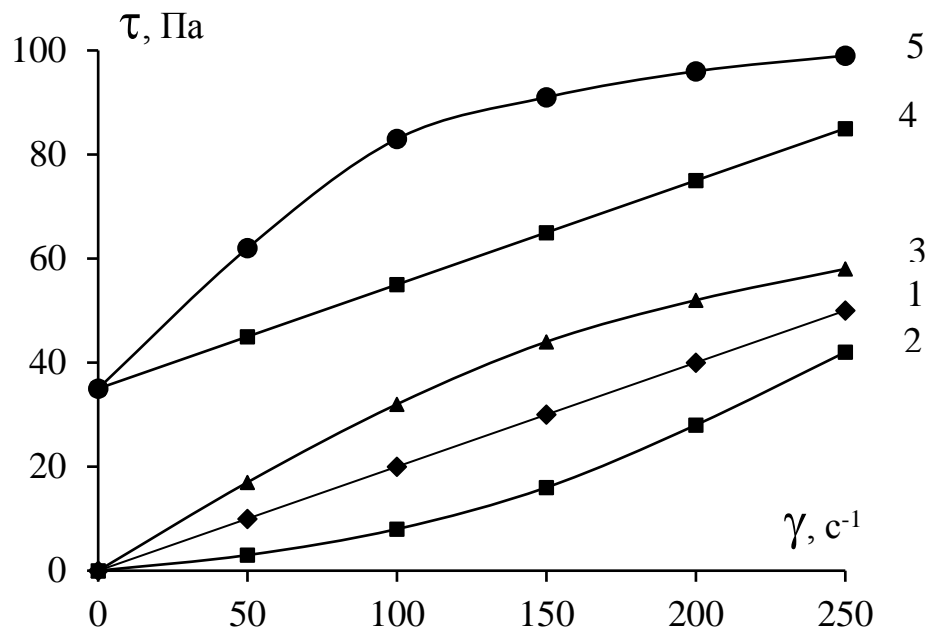


Рисунок 1.4 - Полные реологические кривые течения жидкостей

Общепринятой в настоящее время является следующая классификация жидкостей по реологическому поведению:

1. Ньютоновская жидкость (маловязкая нефть).
2. Дилатантная жидкость (высоковязкая нефть и полимерный раствор).
3. Псевдопластическая жидкость (цементный раствор).
4. Бингамовские пластики.
5. Вязкопластичные жидкости.

Реологические кривые течения жидкостей (1-3) могут быть описаны формальным уравнением Освальда де Виля $\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$, в котором K – консистентная постоянная; n – индекс течения. После логарифмирования уравнения Освальда де Виля, получим $\ln \tau = \ln K + n \cdot \ln \dot{\gamma}$. В зависимости от значения показателя степени (n): $n = 1$ – ньютоновская жидкость; $n < 1$ – псевдопластичная жидкость; $n > 1$ – дилатантная жидкость.

Пластичные жидкости аналитически описываются уравнением Бингама – Шведова $\tau = \tau_{KP} + K \cdot \dot{\gamma}^n$. После простого преобразования и

логарифмирования последнего уравнения получают линейную зависимость

$$\ln(\tau - \tau_{KP}) = \ln K + n \cdot \ln \dot{\gamma},$$

по которой легко определять величины K и n .

На рисунке 1.5 приведена графическая зависимость вязкости высокопарафинистой нефти месторождения Узень от скорости сдвига при различных температурах. При низкой температуре (кривая 1) нефть является типичной вязкопластичной жидкостью, у которой имеется критическое напряжение сдвига ($\tau_{KP} \sim 90$ Па), после превышения которого система начинает течь. При повышении температуры (кривая 2) снижается прочность объёмной парафинистой структуры (уменьшается пороговое напряжение сдвига), а также уменьшается вязкость разрушенной структуры при течении. При температуре 60 °С и выше происходит плавление парафинов, что сопровождается гомогенизацией системы, и она становится ньютоновской жидкостью (кривая 3), вязкость которой не зависит от скорости сдвига.

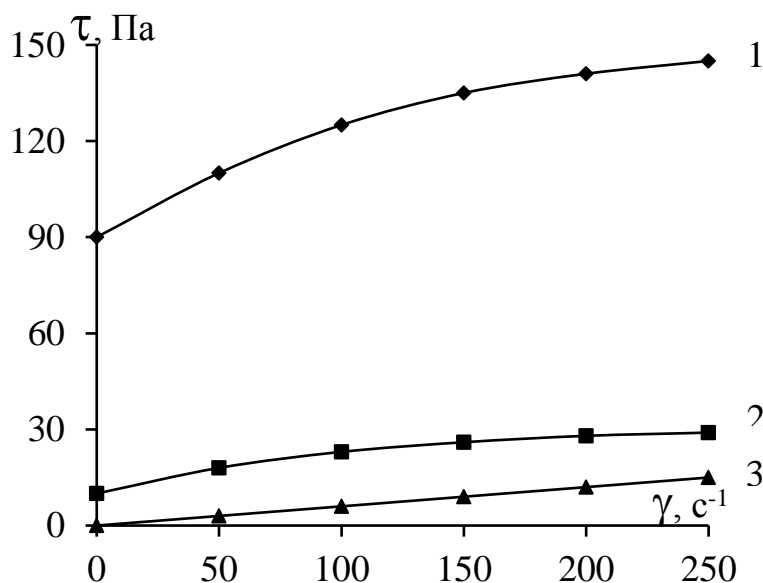


Рисунок 1.5 - Реологические кривые течения нефти месторождения Узень при различной температуре: 1–20 °С; 2–40 °С; 3–60 °С

Аналогичная реологическая картина (рис.1.6) наблюдается и для парафинистой нефти Герасимовского месторождения, у которой вследствие более низкого содержания в ней парафинов по сравнению с нефтью Узень

величины пороговых напряжений имеют меньшие численные значения, причем при более низких температурах. Поэтому при температуре 20 °С и выше эта нефть является уже типичной ньютоновской жидкостью.

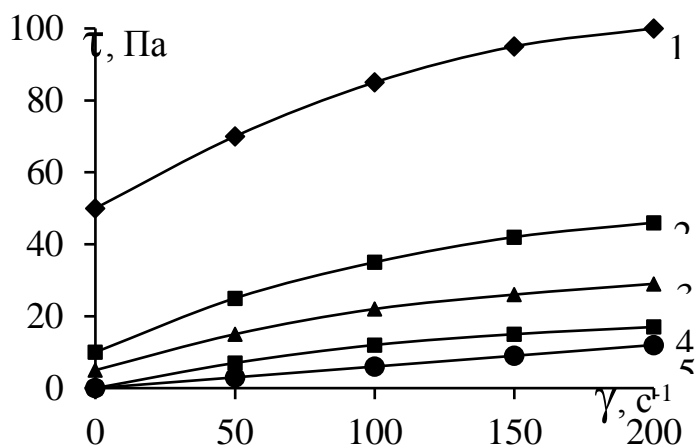


Рисунок 1.6 Реологические кривые нефти Герасимовского месторождения при различной температуре: 1–0 °С; 2–10 °С; 3–15 °С; 4–20 °С; 5–25 °С

Известно, что больше половины обнаруженных к настоящему времени запасов углеводородов в земных недрах являются высоковязкими нефтями с аномальными свойствами, т.е. с высоким содержанием в них асфальтенов, смол и парафинов (АСП). Такие нефти не имеют постоянной (справочной) вязкости, а характеризуются величиной эффективной вязкости. Эффективная вязкость псевдопластичной жидкости рассчитывается по формуле:

$$\eta_{\text{эфф.}}^* = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Следовательно, указывая вязкость той или иной нефти, необходимо приводить не только её температуру, но и скорость сдвига $\eta = f(\dot{\gamma})$, при которой она измерена. Эффективная вязкость вязкопластичных жидкостей рассчитывается по формуле:

$$\eta_{\text{пл.}}^* = \frac{\tau - \tau_{\text{кр.}}}{\dot{\gamma}}.$$

Нефти с аномальными свойствами характеризуют максимальной (max.) и минимальной (min) ньютоновской вязкостью

$$\eta_{MAX.} = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \text{ и } \eta_{MIN.} = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \approx \eta_s .$$

Зависимость вязкости от температуры аналитически описывает уравнение Аррениуса– Френкеля - Эйринга (уравнение АФЭ):

$$\eta = A \cdot \exp \left\langle \frac{E_B}{RT} \right\rangle$$

где T – абсолютная температура, °K; E_B – энергия активации вязкого течения, зависящая от физико-химической природы жидкости, Дж/моль; A – предэкспоненциальный множитель, Па·с, зависящий от размеров частиц (молекул).

Аномальные нефти с высоким содержанием асфальтенов, смол и парафинов обладают тиксотропными свойствами. *Тиксотропными* называются жидкости, вязкость которых зависит не только от скорости сдвига, но и от времени действия внешней силы. Тиксотропия объясняется разрушением структуры системы, т.е. уменьшением числа межмолекулярных контактов.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Согласно современным представлениям нефть является сложной многокомпонентной смесью, проявляющей свойства молекулярного раствора или нефтяной дисперсной системы (НДС). Степень дисперсности надмолекулярных образований в нефти существенно зависит от состава дисперсионной среды и внешних условий [1, 2]. Под влиянием этих факторов происходит изменение размеров ядра и толщины сольватного слоя фрагментов дисперсной фазы НДС, получивших название сложных структурных единиц (ССЕ). Но детальной информации о дисперсной структуре нефтяных систем к настоящему времени еще мало и явно недостаточно для разработки рациональных технологий добычи и транспорта нефти [3, 4].

2.1 Объекты исследования

В работе исследуются ньютоновские (вода, бензин) и неньютоновские жикости (нефть, полимерные растворы), обладающими различными свойствами. Наряду с низкомолекулярными соединениями в технологической деятельности также используются и высокомолекулярные соединения (полимеры), резко отличающиеся по своим свойствам от других веществ. Например, их растворы при очень малом содержании растворенного полимера обладают высокой вязкостью и у них появляются упругие свойства, роднящие их с веществами, находящимися в твердом агрегатном состоянии. Вследствие наличия вязкоупругих свойств полимеры нашли широкое применение в хозяйственной деятельности человека, в том числе и в нефтепромысловом деле.

В зависимости от полярности функциональных групп, которая зависит от электроотрицательности входящих в них атомов, полимеры могут быть водорастворимыми (поливиниловый спирт, полиакриловая кислота, полиакриламид и т.д.), либо нефтерастворимыми.

Полиакриламид в настоящее время является самым востребованным полимером на нефтяных промыслах. Многотонажный синтез полиакриламида осуществляют в промышленных реакторах путем полимеризации водного раствора низкомолекулярного мономера акриламида ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$) в присутствии различных инициаторов (персульфат аммония или натрия, перекись бензоила и т.д.) при температуре в окрестностях 80 °C.

Водные растворы ПАА являются типичными неньютоновскими (псевдопластичными) жидкостями, т.е. их вязкость уменьшается при повышении скорости сдвига. Полиакриламид и его водные растворы нетоксичны и экологически безвредны, следствием чего является их широкое применение на нефтяных промыслах.

Ещё одним широко используемым на промыслах водорастворимым полимером является поливиниловый спирт (ПВС). Этот высокомолекулярный полимер является продуктом многотоннажного промышленного производства, он также нетоксичен и экологически безопасен. Синтез поливинилового спирта осуществляется реакцией гидролиза или алкоголиза сложных поливиниловых эфиров, например поливинилацетата. Макромолекулы ПВС хотя и содержат в своей структуре гидроксильные группы ($-\text{OH}$), но они не способны к диссоциации. Поливиниловый спирт является превосходным эмульгирующим и адгезионным веществом.

Высокое содержание асфальтенов, смол и парафинов в нефти различных месторождений придает им аномальные свойства и вследствие этого нефти обладают реологическим своеобразием, отличающим их друг от друга. Поэтому в качестве объектов исследования использованы нефти с различных месторождений и обладающие различными свойствами. В работе использовались нефти Усинского, Арчинского и Могдинского, а также Ярегского и Ярактинского месторождений, каждая из которых имеет свои особенности компонентного и группового состава (таблица 2.1). Были изучены реологические свойства трех образцов нефти с высоким

содержанием: а) смолистых соединений (С); б) асфальтенов и смол (АС); в) асфальтенов, смол и парафинов (АСП).

Содержание асфальтенов, смол и парафинов (таблица 2.1) в нефти были определены в соответствии с рекомендациями, изложенными в стандартных методиках [13-15].

Таблица 1 - Состав нефти различных месторождений

Нефть	Содержание, % масс.		
	Асфальтены	Смолы	Парафины
1. С (Могдинская)	0,1	15,6	0,9
2. АС (Усинская)	9,9	31,1	1,1
3. АСП (Арчинская)	2,9	17,3	6,3

2.2 Методы исследования

Исследование реологических свойств образцов нефти проводили методом ротационной вискозиметрии на приборе «RheoTest 2», схема которого представлена ниже:

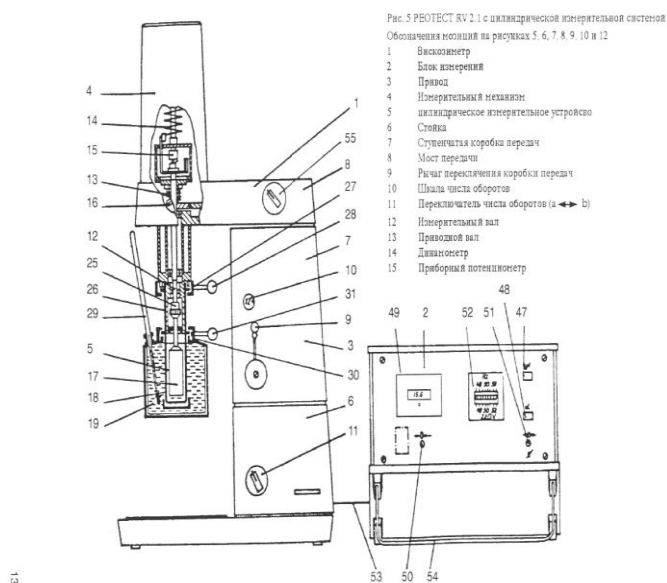


Рисунок 2.1 - Схема прибора «RheoTest 2».

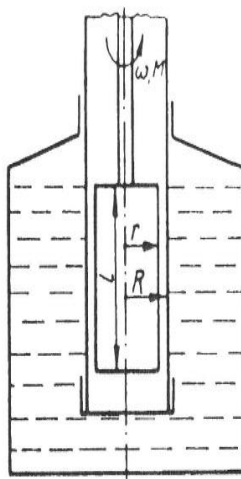


Рисунок 2.2 - Коаксиальная цилиндрическая система

Были получены реологические кривые зависимости напряжения сдвига (τ) от скорости сдвига (γ), на основе которых были построены графические зависимости вязкости (η) этих нефтей от скорости сдвига (γ) при различных температурах (T).

В работе произведено определение размеры ССЕ с помощью метода фотонно-корреляционной спектроскопии (ФКС), основанном на счёте фотонов рассеянного лазерного излучения. Исследования проводились на приборе «Photocor Complex», разработанном в лаборатории фазовых переходов и критических явлений Института проблем нефти и газа РАН [13].



Рисунок 2.3 - Прибор «Photocor Complex».

В качестве дополнительного варианта, значительно расширяющего возможности прибора, оптико-механический блок был модифицирован установкой дополнительного диодного инфракрасного лазера ($\lambda = 980$ нм) и системой счета фотонов Photocor-PC3. Использование лазера с этой длиной волны, позволяет проводить исследования малопрозрачных сред.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Ньютоновские жидкости

Ньютоновскими называются жидкости, вязкость которых не зависит от скорости сдвига. Это значит, что с какой бы скоростью мы не перекачивали такую жидкость её вязкость остается постоянной. Но вязкость ньютоновских жидкостей также как и вязкость и неньютоновских жидкостей, к числу которых относятся растворы полимеров и некоторые высоковязкие (тяжелые) нефти, сильно зависит от температуры. К ньютоновским жидкостям относятся низкомолекулярные соединения, такие как вода и бензин. Зависимость вязкости жидкостей от температуры математически описывается экспоненциальной формулой Аррениуса – Френкеля – Эйринга (уравнение АФЭ):

$$\eta = A \cdot e^{\frac{E_B}{RT}},$$
 которое после логарифмирования превращается в линейное уравнение $\ln \eta = \ln A + \frac{E_B}{R} \cdot \frac{1}{T}$, т.е. зависимости $\ln \eta$ от аргумента $1/T$. При графической интерпретации последнего уравнения по тангенсу угла наклона прямой можно найти значение величины E_B / R и при $R = 8,31$ Дж/К·моль можно рассчитать энергию активации вязкого течения (E_B , Дж/моль).

По данным, полученным опытным путем, построили две функции: $\eta = f(T)$ и $\ln \eta = f(1/T)$. Используя данные из линейных уравнений, рассчитали значения энергии активации (E_B) и значения предэкспоненциальных множителей (A) для всех жидкостей.

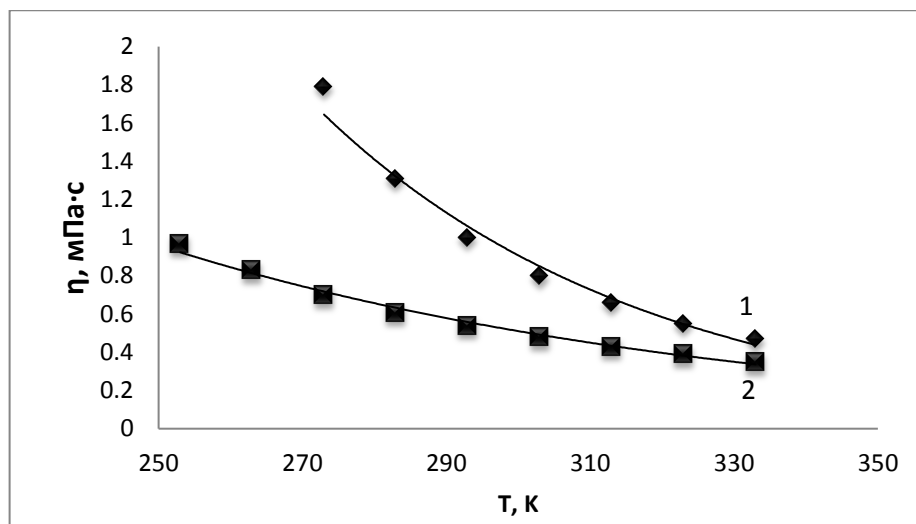


Рисунок 3.1 - Зависимость вязкости от температуры:

1 – вода; 2 – бензин.

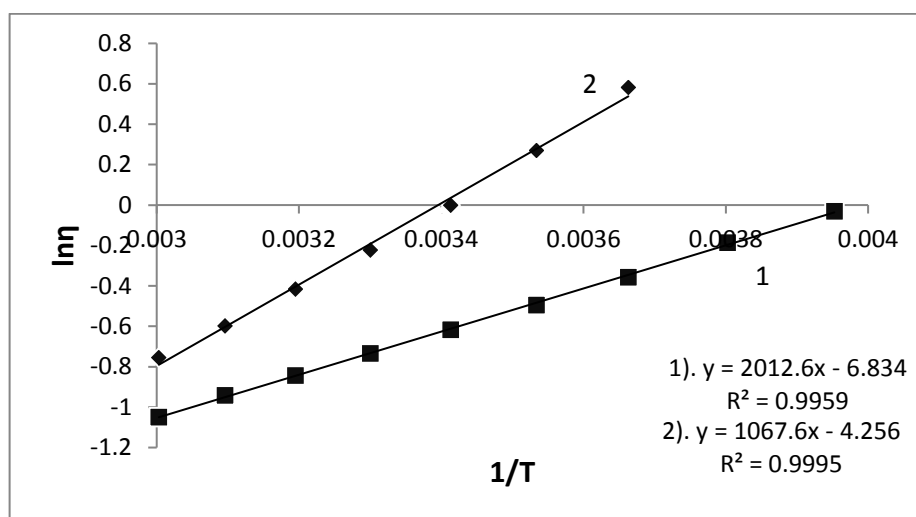


Рисунок 3.2 - Зависимость логарифма динамической вязкости от логарифма величины, обратной температуре:

1 – вода; 2 – бензин.

Расчет значений энергии активации (E_B) и предэкспоненциальных множителей (A) для всех жидкостей:

Таблица 3.2 - Результаты расчетов

	вода	бензин
A	0.00108	0.01418
E	16733	8877

3.2 Полимерные растворы

3.2.1 Поливиниловый спирт

Проведя подобный эксперимент с использованием ПВС, получили следующие зависимости:

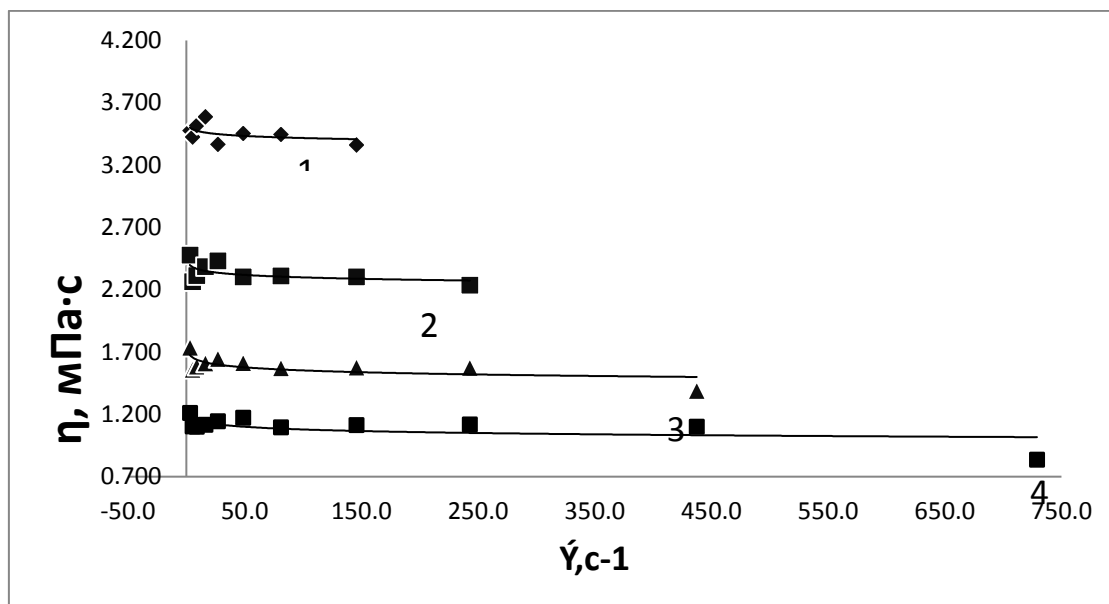


Рисунок 3.3 Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига, где 1 – ПВС при $T=30^{\circ}\text{C}$; 2 – ПВС при $T=40^{\circ}\text{C}$; 3 – ПВС при $T=50^{\circ}\text{C}$; 4 – ПВС при $T=60^{\circ}\text{C}$.

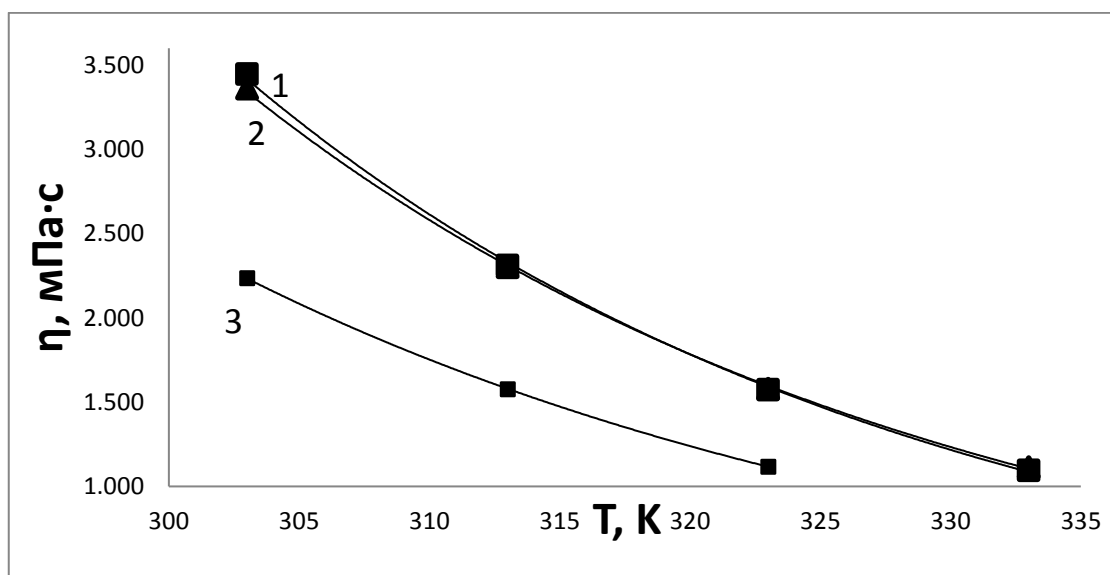


Рисунок 3.4 - Зависимость динамической вязкости от температуры, где

1 – ПВС при скорости сдвига 81 с^{-1} ; 2 – ПВС при скорости сдвига 145.8 с^{-1} ; 3 – ПВС при скорости сдвига 243 с^{-1} .

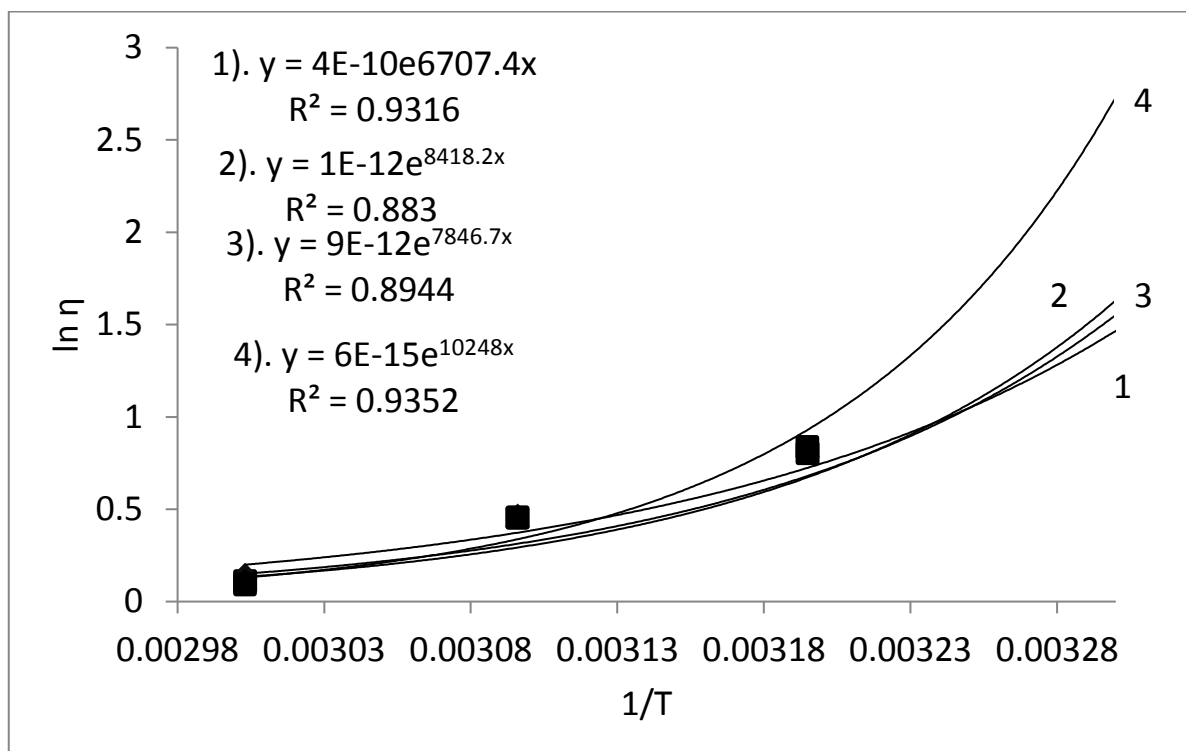


Рисунок 3.5 - Зависимость логарифма динамической вязкости от логарифма величины, обратной температуре где:

1 – ПВС при скорости сдвига 48.6 с^{-1} ; 2 – ПВС при скорости сдвига 81 с^{-1} ; 3 – ПВС при скорости сдвига 145.8 с^{-1} ; 4 – ПВС при скорости сдвига 243 с^{-1} .

Далее рассчитаем значения энергии активации (E_B) и значения предэкспоненциальных множителей (A) для всех жидкостей.

Таблица 3.3 - Результаты расчета

	6ad	7ad	8ad	9ad
A	4E-10	1E-12	9E-12	6E-15
E	55765	69988	65237	85201

3.2.2 Полиакриламид

Проведем тот же эксперимент, но меняя среду исследуемой жидкости (нейтральная и кислотная). Бы определены зависимости динамической вязкости от скорости сдвига полиакриламида при температуре, равной 25°C и при двух значения рН: 3 и 7.

В результате получили следующие зависимости:

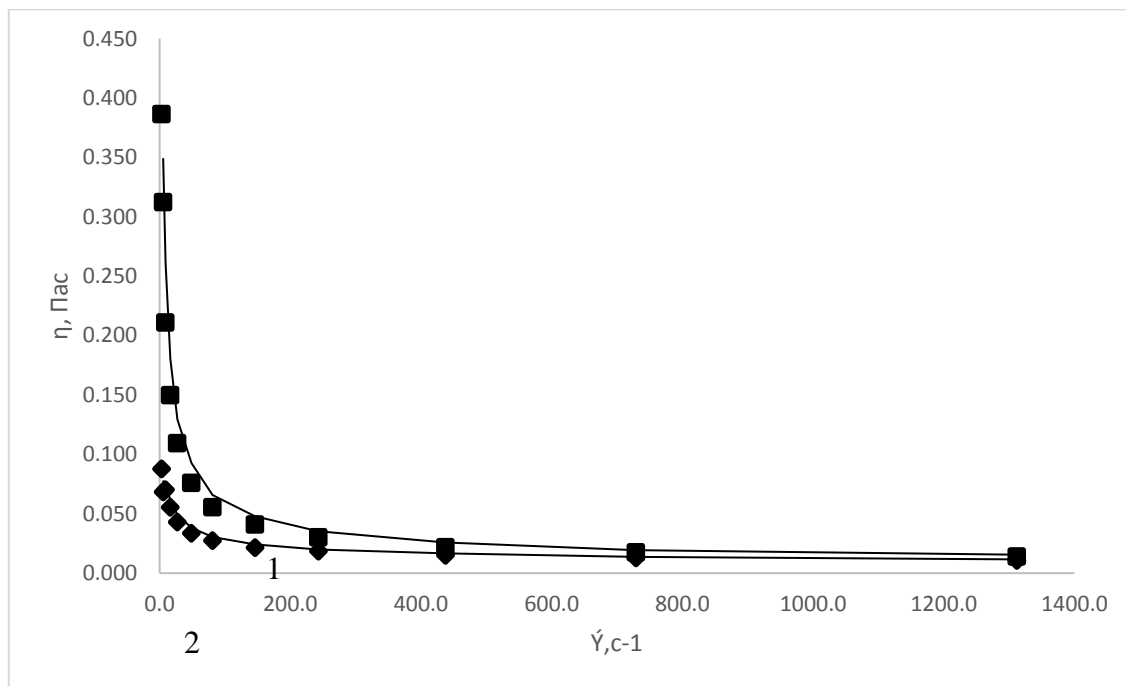


Рисунок 3.6 - Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига, где:
1- ПАА при T= 25°C и pH=7; 2 - ПАА при T= 25°C и pH=3

Анализируя график можно сделать вывод, что кислотная среда значительно снижает динамическую вязкость, особенно при небольших скоростях. Данное заключение нужно принять во внимание, если на скважине планируют полимерное заводнение после недавней кислотной обработки призабойной зоны, так как эффективность заводнения снизится за счет снижения вязкости жидкости. Данное явление обусловлено наличием в молекуле полимеров ионогенных звеньев акриловой кислоты и её натриевой соли ($-\text{COOH}$ или $-\text{COONa}$), способные к электролитической диссоциации. При диссоциации ионогенных групп на цепи полиэлектролита появляются жёстко локализованные на ней одноименные отрицательные заряды, что

приводит к их электростатическому отталкиванию. Поэтому следствием наличия зарядов на цепи является полиэлектролитное набухание клубков с увеличением их объёмов и ростом вязкости раствора. При подавлении диссоциации путем добавления кислоты (H^+) и сопутствующего снижения величины рН раствора макромолекулы становятся электронейтральными частицами (рис.3.7) и сворачиваются в более компактные клубки (рис.3.8), что приводит к уменьшению вязкости раствора полимера без изменения его концентрации. Присутствие в макромолекулах модифицированного полиакриламида карбоксильных групп ($-COOH$) делает возможным проведение в его водных растворах реакций «сшивания» полимерных цепей ионами многовалентных металлов (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и т.д.), в результате которого происходит заметный рост вязкости раствора или даже его превращение в студень при достаточно густой сетке «сшивки». Технологию загущения растворов ПАА солями хрома вплоть до превращения их в нетекучие студни часто применяют для селективного блокирования нежелательной фильтрации воды через трещины пластов.



Рисунок 3.7 - Влияние кислотности среды на макромолекулу сополимера акриламида акрилата натрия.

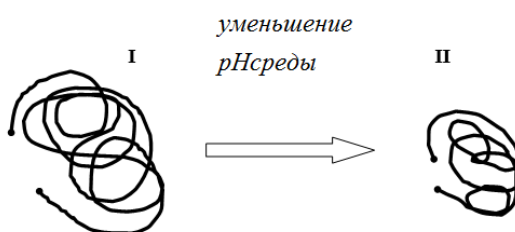


Рисунок 3.8 - Сворачивание макромoleкулярного клубка полиэлектролита (сополимера акриламида и акриловой кислоты) в плотный клубок при увеличении кислотности среды

3.3 Неньютоновские нефти

При проведения исследования с нефтями, установлено, что все образцы при температуре 298 К обладают неньютоновскими свойствами и их вязкость изменяется от максимальных значений при малых скоростях сдвига до минимальных при больших скоростях (таблица 3.4). Например, при скорости сдвига $\gamma = 1 \text{ с}^{-1}$ вязкость нефти (АС) очень высокая и составляет $\eta \sim 20 \text{ Па}\cdot\text{с}$, вязкость нефти (АСП) равна $\eta \sim 1 \text{ Па}\cdot\text{с}$, а вязкость нефти (С) составляет всего $\eta \sim 0,04 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Нефти очень сильно различаются по составу, поэтому разница в их вязкостях значительна и составляет около трёх порядков. И только при больших скоростях сдвига и высокой температуре различие вязкостей становится не столь заметным, что является следствием изменения структуры и размеров надмолекулярных образований.

Таблица 3.4 - Значение динамической вязкости нефтей при 298 К

Нефти месторождений	Динамическая вязкость нефти (Па·с)					
Скорость сдвига	1 с ⁻¹	9 с ⁻¹	27 с ⁻¹	49 с ⁻¹	81 с ⁻¹	145 с ⁻¹
1. С (Могдинская)	0,041	0,033	0,028	0,024	0,022	0,021
2. АС (Усинская)	20,79	17,07	15,44	14,06	13,09	12,52
3. АСП (Арчинская)	1,130	0,764	0,517	0,342	0,256	0,206

Поскольку численные значения вязкости нефтей заметно отличаются, поэтому для сравнительной количественной характеристики этих образцов полученные экспериментальные результаты были обработаны традиционным способом с использованием уравнения Освальда де Вилля $\eta = K \cdot \gamma^{(n-1)}$, в соответствие с которым рассчитаны индексы текучести (n) при различных температурах (рис. 3.9). Из рисунка видно, что нефти являются псевдопластичными жидкостями, так как у всех $n < 1$. Но индекс текучести смолистой нефти (С) даже при низкой температуре мало отличается от единицы, т.е. она близка по своим свойствам к ньютоновской жидкости.

Индекс текучести нефти (АС) с увеличением температуры от 283 К до 333 К возрастает от 0,80 до 0,95 и асфальтосмолистая нефть при дальнейшем повышении температуры становится практически ньютоновской жидкостью. В наибольшей степени от поведения ньютоновской жидкости в широком интервале температуры отклоняется нефть (АСП), что является следствием наличия в ней значительного количества асфальтосмолистых компонентов и тугоплавких парафинов.

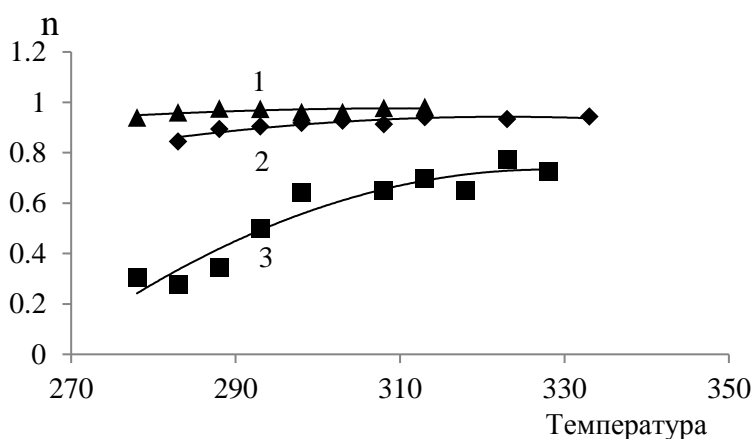


Рисунок 3.9 - Зависимость индекса текучести (n) различных нефтей от температуры (К):

- 1 – нефть смолистая (С); 2 – нефть асфальтосмолистая (АС);
3 – нефть с высоким содержанием асфальтенов, смол и парафинов (АСП).

Такое разное поведение исследованных образцов является следствием различной природы нефтей, т.е. их компонентного и группового состава, которые в области невысоких температур придают смеси углеводородов коллоидный характер. Но формальное описание нефтяных дисперсных систем при помощи уравнения Освальда де Виля, на наш взгляд, весьма приблизительно. Гораздо больше информации о свойствах и структуре нефти при разной температуре можно получить [8 - 10], используя для её количественного описания уравнение Аррениуса – Френкеля – Эйринга (уравнение АФЭ)

$$\eta = A \cdot \exp \left\{ \frac{E_B}{RT} \right\}, \quad (1)$$

которое после логарифмирования можно представить в виде линейной функции $\ln \eta = \ln A + \frac{E_B}{R} \cdot \frac{1}{T}$. Использование уравнения АФЭ для аналитического описания свойств жидкостей в широком интервале температур дает возможность определить геометрические размеры структурированных фрагментов нефти при различных сдвиговых нагрузках. Обработка результатов вискозиметрических экспериментов в координатах $\ln \eta - 1/T$ позволяет найти количественные значения энергии активации вязкого течения (E_B) и предэкспоненциального множителя (A), а также рассчитать радиусы (r) сложных структурных единиц (ССЕ), участвующих в слоистом течении при различных скоростях сдвига.

Согласно современным представлениям нефть является не простой смесью большого числа органических соединений, диспергированных до молекулярного состояния, а она является дисперсной системой [16], в которой вследствие действия межмолекулярных сил образуются надмолекулярные ассоциаты, состоящие из множества индивидуальных молекул, скоординированных между собой в относительно упорядоченные структуры. Состав и размеры образовавшихся ССЕ зависят от содержания в нефти молекул высокомолекулярных парафинов и от суммарного количества смол и асфальтенов. Доминирование тех или иных классов химических соединений придает нефти своеобразное реологическое поведение.

Центральным ядром сложной структурной единицы, формирующейся в асфальтосмолистой нефти, является агрегат из большого числа высокомолекулярных и полициклических асфальтенов, связанных слабыми силами межмолекулярного взаимодействия в некоторый агрегат [16]. На периферии ядра в сольватно-адсорбционном слое такой ССЕ находятся ещё менее связанные между собой молекулы нефтяных смол.

Ядром ССЕ, образовавшейся в парафинистой нефти, является микрочастица, состоящий из большого числа молекул высокомолекулярных алканов цепного строения (парафинов), которые плотно упакованы между собой [16]. Периферию ядра, т.е. сольватно-адсорбционную оболочку составляют молекулы смол, которые слабо связаны с ядром, поэтому при сдвиговом течении таких частиц происходит диффузионное рассеивание оболочки и уменьшение размеров ССЕ до некоторого постоянного значения прочного парафинового ядра.

С целью вывода формулы для расчета радиусов частиц (r) рассмотрим течение нефти в зазоре между цилиндрами в ротационном вискозиметре, в котором задается некоторая скорость сдвига $\gamma = dU/dy$. Выражение для скорости сдвига при скольжении тончайших слоев жидкости относительно друг друга можно переписать в виде $\gamma = \frac{dU}{dy} \approx \frac{\Delta U}{a} = \frac{1}{a} \cdot \frac{\delta}{t}$. В последней формуле параметр $\Delta U = \frac{\delta}{t}$ – приращение линейной скорости одного слоя относительно смежного с ним слоя; $a = 2r$ – толщина слоя, равная диаметру сферических частиц; δ – длина пути между двумя положениями равновесия частицы, равное в соответствии с активационной теорией Я.И.Френкеля расстоянию между соседними частицами в слое;

t – время нахождения частицы в равновесном состоянии, которое может быть принято также за время перехода частицы из одной «вакансии» в другую, т.е. на расстояние δ . Это время перехода частицы аналитически описывается выражением

$$t = t_0 \cdot \exp\{E_b/kT\} = \delta \cdot \sqrt{m/kT} \cdot \exp\{E_b/kT\}, \text{ в котором}$$

$$m = \rho \cdot 4\pi r^3/3 - \text{масса частицы.}$$

После подстановки в приведенную выше формулу $\gamma = \frac{1}{a} \cdot \frac{\delta}{t}$ известного соотношения Ньютона для расчета скорости сдвига $\gamma = \tau/\eta$ и выражения для времени (t) получим формулу для расчета вязкости жидкости

$$\eta = \tau \cdot r^{5/2} \cdot (16\pi\rho/3kT)^{1/2} \cdot \exp\{E_B/kT\} \quad (2)$$

Сопоставляя полученное выражение (2) с уравнением (1), предэкспоненциальный множитель уравнения АФЭ можно записать в развернутом виде $A = \tau \cdot r^{5/2} \cdot (16\pi\rho/3kT)^{1/2}$, преобразовав который, получим формулу для расчета размеров ССЕ нефти после экспериментального определения величины коэффициента A , входящего в уравнение АФЭ

$$r = \left[\frac{A}{\tau \cdot (16\pi \cdot \rho / 3kT)^{1/2}} \right]^{2/5} \quad (3)$$

где r – радиус частиц ССЕ; A – предэкспоненциальный множитель уравнения АФЭ; τ – напряжение сдвига, задаваемое в ротационном приборе; ρ – плотность жидкости; T – температура; k – постоянная Больцмана.

Используя экспериментально определенные значения коэффициента A при разных скоростях сдвига в ротационном вискозиметре при температуре 298 К, были рассчитаны размеры коллоидных частиц смолистой Могдинской нефти, которые при увеличении скорости сдвига уменьшаются в размерах от 40 нм до 5 нм, что свидетельствует о разрушении сложных структурных единиц нефти в процессе слоистого трения (рис. 2). Физико-химической причиной уменьшения вязкости при увеличении скорости сдвига или увеличения напряжения сдвига (эти величины в соответствие с законом Ньютона связаны прямо пропорциональной зависимостью $\tau = \eta \cdot \gamma$) является разрушение сложных структурных единиц (ССЕ).

При разрушении ССЕ вначале происходит удаление с внешней сферы частиц сольватно-адсорбционного слоя, слабо связанного с ядром ССЕ, которое сформировано высокомолекулярными смолами. При дальнейшем увеличении напряжения сдвига (скорости сдвига) происходит разрушение также и ядра сложных структурных единиц.

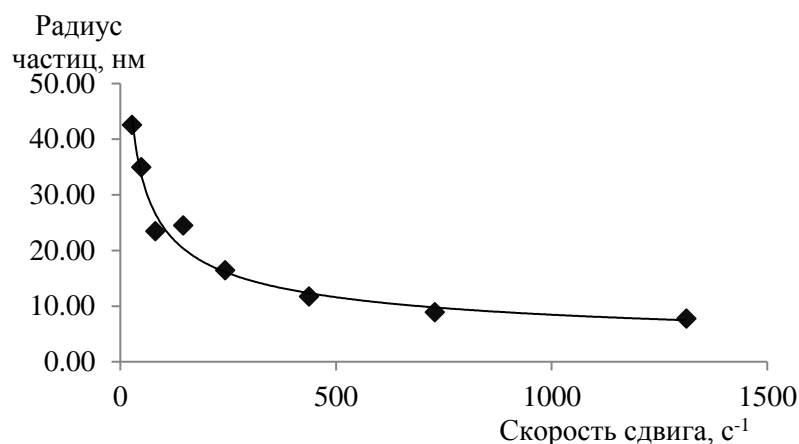


Рисунок 3.10 - Радиусы коллоидно-дисперсных ССЕ смолистой нефти Могдинского месторождения при $T = 298 \text{ К}$, рассчитанные при разных скоростях сдвига

Но в покое нефть Могдинского месторождения с высоким содержанием смол, подвергаясь разрушению её ССЕ в сдвиговом поле до размеров $\sim 5 - 10 \text{ нм}$ (рис. 2), с течением времени обратимо восстанавливают свои размеры, что подтверждается результатами (рис. 3.11), полученными методом фотонно-корреляционной спектроскопии (ФКС).

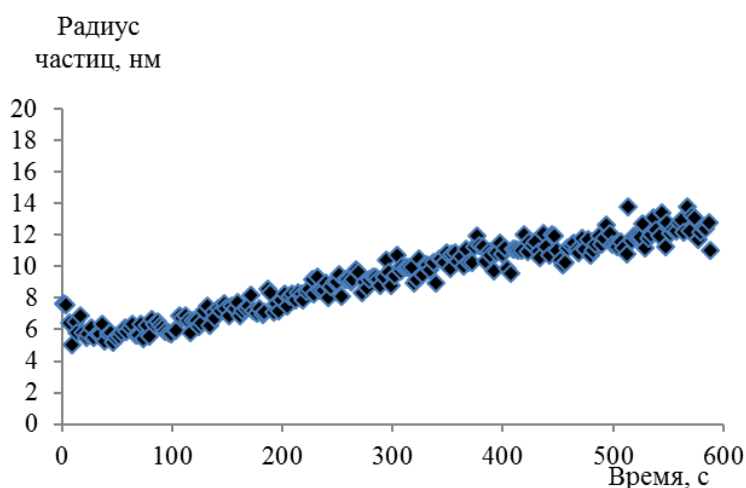


Рис. 3.11 - Изменение во времени размеров частиц покоящейся нефти Могдинского месторождения, определенные методом ФКС.

Кроме экспериментов с тремя образцами нефти разных месторождений, обсужденных ранее, были также проведены реологические исследования асфальтосмолистой нефти Ярегского месторождения и нефти

Ярактинского месторождения с высоким содержанием парафина и предельно малым содержанием смол и асфальтенов. Результаты, рассчитанные по формуле (3) с использованием экспериментальных данных (A), приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3.5 - Значения коэффициента (A) и радиуса частиц (r) асфальтосмолистой нефти при $T = 298$ К и разных скоростях сдвига.

Параметры	Скорость сдвига, с^{-1}			
	5,4	16,2	48,6	145,8
$A \cdot 10^8, \text{Па} \cdot \text{с}$	715	41,4	1,8	0,2
$r, \text{нм}$	47,8	10,9	1,9	1,1

Результаты таблицы 3.5 свидетельствуют о том, что ассоциаты асфальтосмолистой нефти Ярегского месторождения сильно подвержены разрушающему влиянию сдвигового течения. Их средние радиусы уже в области невысоких скоростей сдвига уменьшаются от коллоидных размеров частиц ($r \sim 50$ нм) до величин, близких молекулярным размерам ($r \sim 1$ нм). Более прочные ядра (микrokристаллы парафина) сложных структурных единиц нефти Ярактинского месторождения практически не уменьшают своих размеров в широком интервале скоростей сдвига (табл. 4).

Таблица 3.6 - Значения коэффициента (A) и радиуса частиц (r) парафинистой нефти при $T = 298$ К различных скоростях сдвига.

Параметры	Скорость сдвига, с^{-1}			
	48,6	81,0	145,8	243,0
$A \cdot 10^8, \text{Па} \cdot \text{с}$	0,47	0,9	1,1	0,73
$r, \text{нм}$	4,9	4,5	4,4	3,9

Интерес представляют значения энергии активации (кДж/моль) вязкого течения нефтей различных месторождений (рис. 4), рассчитанные по

результатам вискозиметрических измерений с использованием уравнения АФЭ.

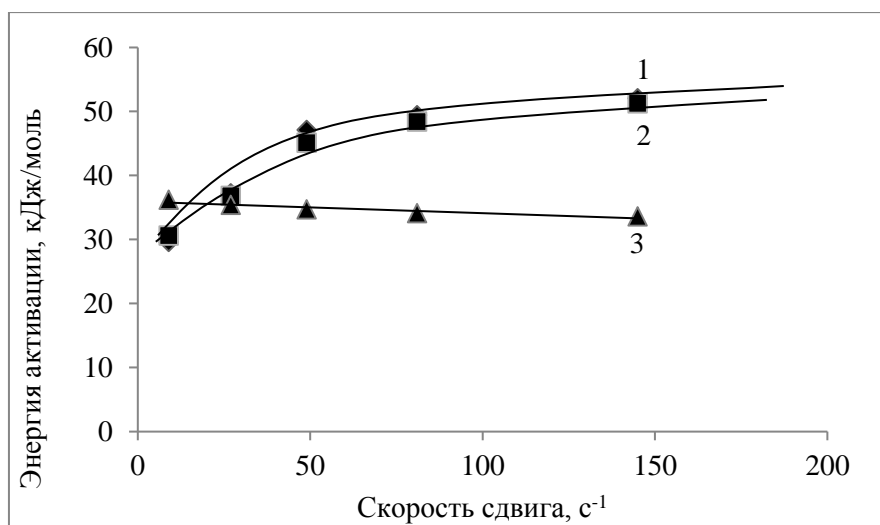


Рисунок 3.12 - Зависимость энергии активации вязкого течения нефтей разных месторождений от скорости сдвига:

- 1 – асфальтосмолистая нефть Усинского месторождения;
- 2 – асфальтосмолистая нефть Ярегского месторождения;
- 3 – парафинистая нефть Ярактинского месторождения

Из рисунка 3.12 следует, что энергия активации парафинистой нефти Ярактинского месторождения (Восточно-Сибирская нефтегазовая провинция) практически не зависит от скорости сдвига в исследованном диапазоне от 9 с^{-1} до 145 с^{-1} . Но у асфальтосмолистых нефтей Ярегского и Усинского месторождений одной и той же Тимано-Печорской нефтегазовой провинции она увеличивается в отмеченном выше диапазоне скоростей сдвига и асимптотически стремится к некоторому пределу (рис. 4). Объяснением наблюдаемому экспериментальному факту можно дать исходя из теории Френкеля – Эйринга. Согласно этой активационной теории в процессе сдвигового течения частицы переходят из одного положения равновесия в другое, преодолевая некоторый энергетический барьер (E_B). Величина барьера ($E_B = W - A$) зависит от энергии образования вакансии (W) и снижается за

счет работы внешних сил ($A = \tau \cdot v$), затрачиваемой на внедрение частиц с объёмом (v) в образующиеся вакансии. При сдвиговом течении внешней силой, действующей на частицу, является сила трения, величина которой зависит от напряжения сдвига (τ). Следовательно, для асфальтосмолистой нефти, у которой размеры (объёмы) непрочных частиц (ССЕ) вследствие действия разрушающего трения значительно уменьшаются (таблица 3), будет наблюдаться увеличение энергии активации вязкого течения до некоторого предельного значения $W \sim 50$ кДж/моль. У нефти Ярактинского месторождения ядра сложных структурных единиц представляют собой прочные микрочастицы парафина (таблица 4), поэтому при сдвиговом течении практически не происходит их разрушения ($r \approx const$) и нет изменения энергии активации вязкого течения (рис.3.12, прямая 3).

3.4 Обоснование результатов

Для перекачки нефти по НКТ и наземным трубопроводам системы промышленного сбора и транспорта её до УПН используют, как правило, центробежные насосы (ЦН). Насосы приводятся в действие электродвигателями, работающими от сетей с постоянным напряжением (U) и силой тока (I). За время (t) электродвигатели затрачивают энергию (совершают работу) $E = U \cdot I \cdot t$ (1), которая расходуется за то же время (t) на работу $A = \Delta P \cdot V = \Delta P \cdot Q \cdot t$ (2) перемещения некоторого объёма нефти (V) под действием перепада давления (ΔP) с объёмной скоростью (Q), равной $Q = \frac{\pi R_w^4}{8L} \cdot \frac{\Delta P}{\eta}$ (3). Для добывающих скважин $\Delta P = \rho \cdot g \cdot H = const$. Как следует из формулы (3), объёмный расход обратно пропорционален динамической вязкости и уменьшается при её росте.

После подстановки формулы (3) в формулу (2), получим в более развернутом виде формулу (4) для расчета работы, затраченной на перекачку жидкости за время (t) :

$$A = \frac{\pi R_w^4 \cdot \Delta P^2}{8L} \cdot \frac{t}{\eta} \quad (4).$$

Разделив затраты электроэнергии (E) на работу перемещения нефти по трубе (A), по формуле (5) можно рассчитать коэффициент относительных затрат на перекачку единицы объёма жидкости:

$$REL = \frac{E}{A} = \frac{U \cdot I \cdot 8L}{\pi R_w^4 \cdot \Delta P^2} \cdot \eta = K \cdot \eta \quad (5).$$

В формуле (5) значение $K = \frac{U \cdot I \cdot 8L}{\pi R_w^4 \cdot \Delta P^2}$ - величина постоянная при конкретных эксплуатационных условиях перекачки нефти.

Из формулы (5) следует, что при уменьшении вязкости жидкости коэффициент уменьшается, т.е. происходит снижение относительных энергетических затрат $REL = \frac{E}{A}$.

Вязкость нефти можно снижать её подогревом, введением депрессорных присадок или, в случае перекачки псевдопластичной нефти, увеличением скорости сдвига (γ). В соответствие с формулой Освальда де Виля $\tau = \beta \cdot \gamma^n$ (в которой β – консистентная постоянная и n – индекс течения) или её записи в другом виде $\eta = \beta \cdot \gamma^{(n-1)}$ перепишем формулу (5) в другом виде $REL = K \cdot \beta \cdot \gamma^{(n-1)}$ (6).

Учитывая, что величина $n < 1$, то показатель степени в формуле (6) будет иметь отрицательное значение $(n - 1) < 0$, следовательно, с увеличением скорости сдвига ($\gamma \rightarrow \infty$) динамическая вязкость и коэффициент REL будут уменьшаться. Наглядный пример изменения динамической вязкости видно на рисунке 3.13:

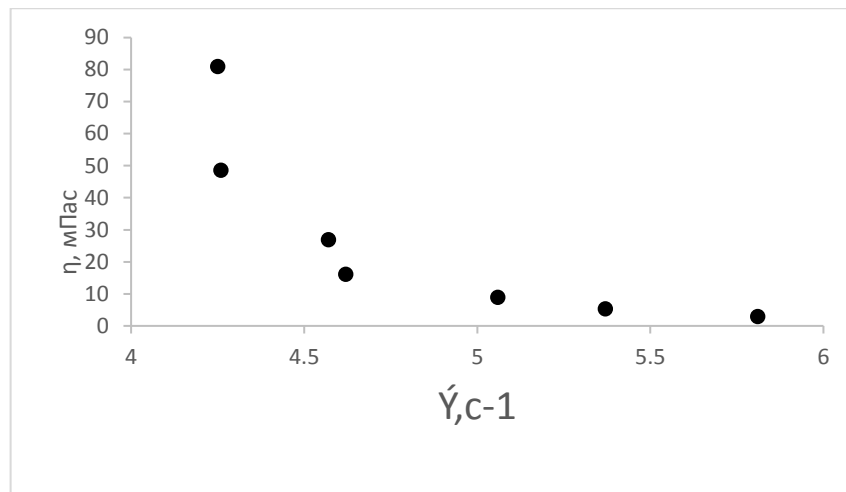


Рисунок 3.13 - Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига

Физико-химической причиной уменьшения вязкости при увеличении скорости сдвига или увеличения напряжения сдвига (эти величины в соответствие с законом Ньютона связаны прямо пропорциональной зависимостью $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$) является разрушение сложных структурных единиц (ССЕ)

Поскольку относительные затраты электроэнергии на перекачку одного и того же объема нефти ($Q = \text{const}$) в соответствие с полученной в диссертации формулой $REL = \frac{E}{A} = K \cdot \eta$ пропорциональны вязкости жидкости, то нужно величину затрат электроэнергии для перекачки усинской нефти с малой скоростью сдвига (3 с^{-1}) и большой вязкости ($5,81 \text{ Па} \cdot \text{с}$) разделить на полученное число уменьшения энергозатрат при переходе от малой скорости сдвига к большой скорости:

$REL_1 / REL_2 = \eta_1 / \eta_2 = 1,27$ - это означает, что относительные затраты в первом случае больше, чем во втором, а значит для перекачки одинакового объема жидкости экономические затраты будут меньше в случае перекачки с большей скоростью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Присутствие в дисперсионной среде нефти ассоциатов (сложных структурных единиц) состоящих из высокомолекулярных асфальтенов, смол и парафинов, приводит к отклонению от закона Ньютона для движущихся жидкостей. Степень неньютоновского поведения различных образцов нефти зависит как от её состава, так и от температуры углеводородной среды и величины приложенной внешней силы.

2. Сложные структурные единицы, обратимо формирующиеся за счет слабых сил межмолекулярного взаимодействия, в зависимости от состава нефти имеют различное строение, а поэтому разную устойчивость к разрушающему их напряжению сдвига. Ядра ССЕ, состоящие из высокомолекулярных парафинов, в отличие от ядер из асфальтосмолистых соединений, обладают бóльшей устойчивостью к сдвигающему напряжению.

3. В соответствие с полученными в работе уравнениями относительные затраты электроэнергии на перекачку единицы объёма нефти уменьшаются при снижении её вязкость. Вязкость нефти может быть снижена не только при её нагревании или при введении депрессорных присадок, но и путем увеличения скорости сдвига при её перекачки.

3 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

3.1 Расчет экономической эффективности исследования скважин методом анализа добычи

Поскольку относительные затраты электроэнергии на перекачку одного и того же объема нефти ($Q = \text{const}$), в соответствии с полученной в диссертации формулой, меньше при более быстрой перекачке нефти, поэтому рассмотрим два случая организации производственного процесса:

- 1- Обычная скорость перекачки;
- 2- Ускоренная перекачка нефти.

Основные статьи сметного расчёта затрат на проведение работ представлены в таблице 4.1.

Таблица 3.1 – Статьи сметного расчёта на выполнение работ

Статьи затрат	
1	Затраты на обслуживание НПС
2	Оплата труда
3	Страховые взносы в государственные внебюджетные фонды
4	Электроэнергия
5	Всего стоимость

Основу сметного расчёта составляют затраты на материальные ресурсы, трудовые затраты на заработную плату и страховые взносы и затраты на обслуживания оборудования НПС, которые составляют условно-постоянные затраты.

Оплата труда включает в себя оплату по тарифным ставкам, проценты, премии и доплаты. [15].

Надбавки по районным коэффициентам, за работу в районах крайнего Севера и др. Суммы платежей (взносов) работодателей по договорам обязательного и добровольного страхования. Расчет заработной платы можно свести в таблицу 3.2.

Таблица 3.2 – Расчет заработной платы

Должность	Количество	Разряд	Месячный оклад, руб. (одного сотрудника)	Заработная плата с учетом надбавок, тыс руб. в год
Слесарь	3	3	83333	3000
Механик	3	4	111111	4000
ИТОГО				7000

Расчет затрат на обслуживание насосного оборудования для обоих вариантов производства в таблице 3.3:

Таблица 3.3 – Расчет затрат на обслуживание оборудования НПС

Наименование объекта основных фондов	Количество	Балансовая стоимость, тыс руб. В год	
		одного объекта	всего
Насосы (1 вариант)	4	16250	65000
Насосы (2 вариант)	4	20000	80000

На основании вышеперечисленных расчетов затрат определяется общая сумма затрат на проведение организационно-технического мероприятия, входящие в состав условно-постоянных затрат по форме таблицы 4.4.

Таблица 3.4 – Затраты на проведение организационно-технического мероприятия

Состав затрат	1 вариант Сумма затрат, тыс руб. в год	2 вариант Сумма затрат, тыс руб. в год
1. Затраты на обслуживание	650000	80000
2. Затраты на оплату труда	7000	7000
3. Страховые взносы	3000	3000
Итого основные условно-постоянные расходы	75000	90000

К условно-переменным затратам относятся затраты на электроэнергию. Расчет стоимости условно-переменных затрат находятся в таблице 4.5.

Таблица 3.5 – Расчет стоимости материалов на проведение работ

Наименование материала, единица измерения	1 вариант Тыс руб/тонну в год	2 вариант Тыс руб/тонну в год
Электроэнергия	1600	1000

Так как на предприятии рассматриваются два варианта внедрения новой технологии по производству изделий, определим технологическую себестоимость единицы продукции, далее построим график зависимости производственной программы от технологической себестоимости. Рассчитаем критический уровень производственной программы от технологической себестоимости и критический уровень производственной программы.

Исходные данные исходя из вышеперечисленных расчетов представлены в таблице 3.6:

Таблица 3.6 – Основные показатели расчета.

Показатели	Ед. измерения	Варианты организации производственного процесса	
		1 вариант	2 вариант
1. Условно-переменные затраты на производство единицы продукции (затраты на электроэнергию), год	тыс.руб./тонну	1600	1000
2. Условно-постоянные затраты (ЗП, обслуживание НПС), год	Тыс.руб.	75000	90000
3. Производственная программа	млн тонн нефти	50	50

Технологическая себестоимость - это часть полной (коммерческой себестоимости продукции) и включает в себя только те затраты, которые изменяются при изготовлении одной и той же продукции по разным технологиям.

$$C_m = V + \frac{P}{N}$$

Где V – условно-переменная часть технологической себестоимости

продукции. Сумма переменных расходов на единицу продукции при изменении объемов производства остается постоянной, а общая сумма их изменяется прямо пропорционально изменению объема производства. P – условно-постоянная часть себестоимости продукции. Сумма условно-постоянных расходов остается неизменной при любой производственной программе выпуска продукции (в натуральных единицах), а величина на единицу продукции сокращается пропорционально росту объема выпуска продукции, а N – производственная программа.

Критическая производственная программа (N_K) показывает равновыгодность технологий производства продукции (работ, услуг), чтобы определить N_K нужно составить уравнение:

$$V_1 + \frac{P_1}{N_K} = V_2 + \frac{P_2}{N_K}; N_K = \frac{P_2 - P_1}{V_1 - V_2}.$$

На графике 3.1 в точке пересечения кривых линий показывающих зависимость технологической себестоимости от производственной программы.

Составим уравнение зависимости технологической себестоимости от производственной программы по двум вариантам внедрения новой технологии:

$$C_{T1} = 1600 + \frac{75000}{N_1}, \quad C_{T2} = 1000 + \frac{90000}{N_1}$$

2. Определим критическую программу:

$$N_k = \frac{90000 - 75000}{1600 - 1000} = 25 \text{ млн. тонн}$$

При этом

$$C_T = 1600 + \frac{75000}{25} = 4600 \text{ тыс. руб}$$

Таким образом, при производственной программе перекачка первых 25 млн. тонн нефти исследований методики являются равновыгодными. Графическое представление данного решения иллюстрируется на рисунке 4.1,

которые наглядно иллюстрирует выгодность перехода от малых скоростей перекачки к более быстрым. Результаты расчета зависимости себестоимости одного исследования от объема производственной программы представлено в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Результаты расчета себестоимости

Объем производства, млн тонн	Себестоимость 1 варианта, тыс. руб.	Себестоимость 2 варианта, тыс. руб.
5.0	16600.0	19000.0
10.0	9100.0	10000.0
15.0	6600.0	7000.0
20.0	5350.0	5500.0
25.0	4600.0	4600.0
30.0	4100.0	4000.0
35.0	3742.9	3571.4
40.0	3475.0	3250.0
45.0	3266.7	3000.0
50.0	3100.0	2800.0

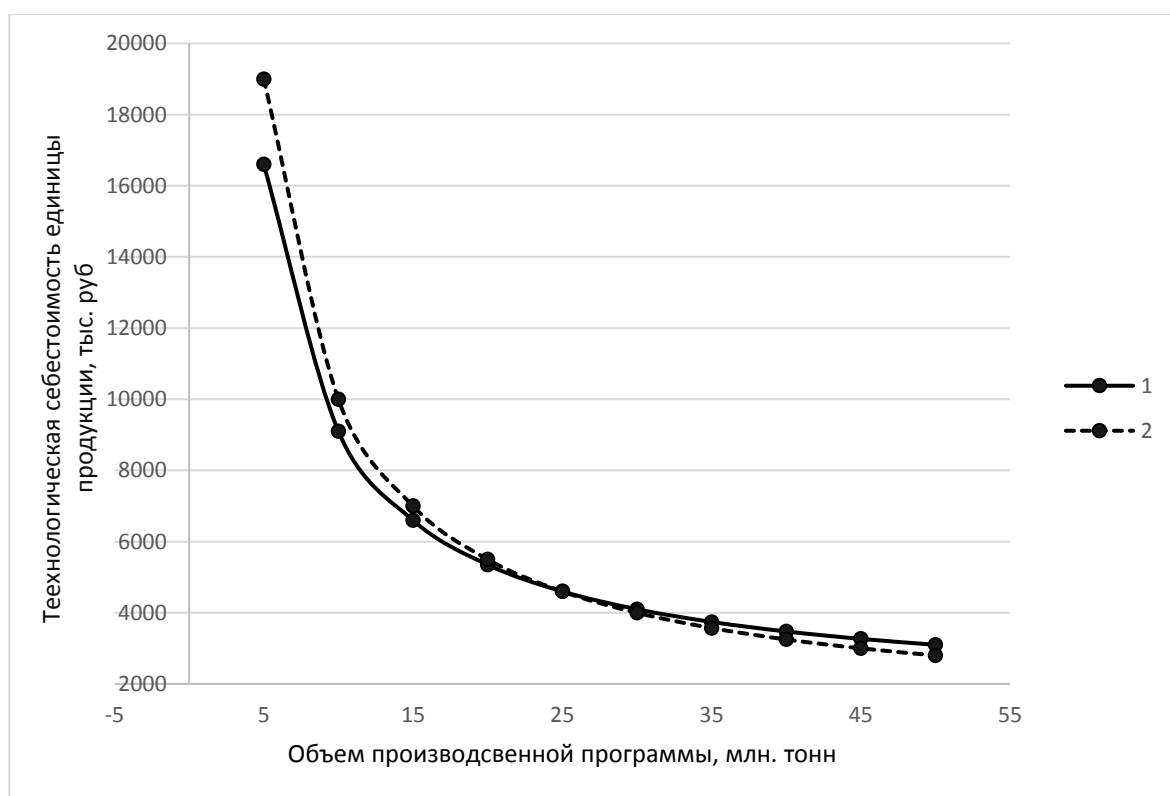


Рисунок 3.1 – Совмещенный график зависимости технологической себестоимости от производственной программы.

Построенный график наглядно иллюстрирует выгоду внедрения 2 варианта, так как при заданной производственной программе 50 млн тонн $C_{T1} > C_{T2}$.

4 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ ПРЕДПРИЯТИЯ

Социальная ответственность предприятия – это уровень добровольного отклика на социальные потребности работников, лежащие вне определяемых законом или регулируемыми органами требований, это действия, предпринимаемые во благо общества добровольно.

Сущность данной работы заключается в разработки научно-технологических способов регулирования реологических свойств высоковязких нефтей с неньютоновскими свойствами для оптимизации процессов добычи и транспорта по трубопроводам. Результаты исследований могут быть востребованы для снижения энергетических затрат при перекачке нефти как по насосно-компрессорным трубам, так и по промысловым нефтепроводам системы сбора скважинной продукции.

В химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности широко применяются вещества, которые могут быть отнесены к вредным. Вредным производственным фактором (ВПФ) называется такой производственный фактор, воздействие которого на работающего в определенных условиях приводит к заболеванию или снижению трудоспособности.

В соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» вредным называется вещество, которое при контакте с организмом человека в случае нарушения требований безопасности может вызвать производственные травмы, профессиональные заболевания или отклонения в состоянии здоровья, обнаруживаемые современными методами как в процессе работы, так и в отдаленные сроки жизни настоящего и последующих поколений [16].

3.1 Производственная безопасность

3.1.1 Анализ вредных производственных факторов

Вредные вещества

Все опасные и вредные производственные отображены в таблице :

Таблица 4.4 – Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы

Наименование видов работ	Факторы (ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ с измен. 1999 г.)		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
Работа в химической лаборатории	Повышенный уровень шума на рабочем месте	Электрический ток	ГОСТ 12.1.005-88, ГОСТ 12.1.038-82, ПБ НГП ГОСТ 12.1.007-76 СанПиН 2.2.4.548-96
Эксперимент с нефтью и нефтепродуктами	Повышенная запыленность и загазованность рабочей зоны;	Движущиеся механизмы	
Работа на приборах с движущимися элементами	Повышенная запыленность и загазованность рабочей зоны;		
	Утечки токсичных и вредных веществ в атмосферу		

В процессе производственных операций рабочие могут подвергаться воздействию вредных газов и паров нефти. Вредные вещества по характеру воздействия на организм человека подразделяются на:

Общетоксические вещества, которые действуют на центральную нервную систему, на кровь и кроветворные органы.

Сенсибилизирующие, вызывающие за короткий срок чувствительность к этому веществу.

Канцерогенные вещества приводят к развитию злокачественных опухолей.

Мутагенные вещества вызывают нарушения в хромосомном наборе человека, отражающиеся на его потомстве (соединения ртути и свинца, оксид этилена и др.) [17].

К индивидуальным средствам защиты от воздействия вредных веществ являются противогазы и респираторы. Противогазы служат для защиты от вредных паров и газов, а респираторы предназначены, главным образом, для защиты от пыли.

Коллективные средства защиты - устройства, препятствующие появлению человека в опасной зоне: создание специальных ограждений вблизи опасных зон, вывеска предупредительных знаков, допуск к опасным объектам только определенным группам лиц.

Повышенный уровень шума на рабочем месте

Шум исследуются при наличии на рабочем месте источников шума, создаваемыми следующими объектами: установка подготовки нефти (УПН), дожимные насосные станции (ДНС), центральные насосные станции (ЦНС), буровые установки, специальные машины (передвижная паровая установка) . Допустимые уровни шума для производственных объектов приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Предельно допустимые уровни звукового давления [18].

№пп	Вид трудовой деятельности, рабочее место	Уровни звукового давления, дБ, в октавных полосах со среднегеометрическими частотами, Гц									Уровни звука и эквивалентные уровни звука (в дБА)
		31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
1	Научная деятельность	86	71	61	54	49	45	42	40	38	50

Недостаточная освещенность рабочей зоны

Оценка освещенности рабочей зоны необходима для обеспечения нормативных условий работы в помещениях и открытых площадках и проводится в соответствии с СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03. Реальная освещенность на рабочем месте может быть взята из паспорта производственного помещения, материалов аттестации рабочих мест по условиям труда, измерена при помощи люксметра, или определена путем расчета, изложенного в методических указаниях [19].

Таблица 4.2 – Нормы освещенности

Вид помещения	Норма освещенности согласно СНиП, Лк
Офис общего назначения с использованием компьютеров	200-300
Офис большой площади со свободной планировкой	400
Офис, в котором осуществляются чертежные работы	500
Зал для конференций	200
Эскалаторы, лестницы	50-100
Холл, коридор	50-75
Архив	75
Кладовая	50

3.1.2 Анализ опасных производственных факторов

Механические опасности

Любой объект, который может причинить человеку травму в результате контакта самого объекта (или его частей) с человеком, несет в себе механическую опасность. Опасная зона - это пространство, в котором возможно действие на работающего опасного или вредного производственного фактора. Механические опасности на предприятиях представляют собой движущиеся механизмы и машины, незащищенные подвижные элементы производственного оборудования [20].

К индивидуальным средствам можно отнести: средства защиты рук, ног, головы, глаз, а также защиты от падения с высоты и другие предохранительные средства. К коллективным средствам защиты относятся: обеспечение недоступности опасной зоны и уменьшение опасности при помощи специальных приспособлений к которым относятся: оградительные устройства, предохранительные устройства ограничения, шпонки, мембраны, блокировочные и т.д.

Электробезопасность

Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека, является опасным фактором. В зависимости от условий производственной среды и нормативным документам, обсуждаются и определяются требования к электрооборудованию, анализируют текущее состояние, выбираются и обосновываются категории помещения по степени опасности поражения электрическим током и т.д.

Основные коллективные способы и средства электрозащиты: изоляция токопроводящих частей (проводов) и ее непрерывный контроль; установка оградительных устройств; предупредительная сигнализация и блокировки; использование знаков безопасности. Индивидуальные основные изолирующие электрозащитные средства способны длительно выдерживать рабочее напряжение электроустановок, поэтому ими разрешается касаться токоведущих частей под напряжением. В установках до 1000 В – это диэлектрические перчатки, инструмент с изолированными рукоятками, указатели напряжения [22]. Назначение дополнительных электрозащитных средств – усилить защитное действие основных изолирующих средств, с которыми они должны применяться.

4.2 Экологическая безопасность

4.2.1 Анализ возможного влияния объекта исследования и производственного процесса на окружающую среду

Переботка нефти и нефтепродуктов – это многостадийный процесс, который не является безотходным. Продукты переботки загрязняют атмосферу, литосферу и водные объекты на Земле.

Наибольший объем вредных веществ образуется в ходе процессов каталитического крекинга. Газообразные выбросы содержат большое количество мелких твердых частиц, которые, оседая на слизистых оболочках дыхательных путей, также препятствуют нормальным процессам респирации.

Сточные воды нефтеперерабатывающих предприятий отводятся по двум системам канализации. В первую очередь, загрязняющие вещества снижают концентрацию кислорода в воде, что приводит к гибели многих водных обитателей от удушья. Вещества сточных вод оказывают канцерогенный, мутагенный и тератогенный эффект, что также приводит к гибели гидробионтов.

Загрязнение литосферы. Главным источником загрязнения служат отходы нефтеперерабатывающих заводов, которые содержат золу, отработанные адсорбенты, разнообразные осадки, пыль, смолу и другие твердые вещества, образующиеся непосредственно при переработке нефти, а также при очистке сточных вод и атмосферных выхлопов [24] .

4.2.2 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды

Требования безопасности

По токсичности отработанные нефтепродукты относятся к 4-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007. При работе с отработанными нефтепродуктами следует применять средства индивидуальной защиты в соответствии с правилами, утвержденными в установленном порядке, а также избегать их попадания на кожу и слизистую оболочку глаз.

- Предельно допустимую концентрацию паров углеводородов отработанных нефтепродуктов в воздухе рабочей зоны определяют по ГОСТ 12.1.005.
- При хранении отработанных нефтепродуктов должны соблюдаться требования пожарной безопасности, установленные в ГОСТ 12.1.004. Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021
- При разливе отработанных нефтепродуктов на открытой площадке место разлива засыпают песком.
- В случае возгорания отработанных нефтепродуктов применяют следующие средства пожаротушения: распыленную воду, пену; при объемном тушении: порошковые составы, углекислый газ, составы СЖБ (жидкостно-бромэтиловые), перегретый пар, песок, кошму и др.
- Резервуары, автоцистерны и рукава во время слива и налива отработанных нефтепродуктов должны быть заземлены.

Не допускается слив отработанных нефтепродуктов на землю, в водоемы и канализационные системы [25].

4.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.

4.3.1 Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований на производстве

На объектах нефтяной отрасли в последнее время часто случаются чрезвычайные ситуации, в результате которых происходит разлив нефти [27]. Одними из наиболее вероятных и разрушительных видов ЧС являются пожар или взрыв на рабочем месте.

Таблица 4.3 – Категории помещений по взрывопожарной и пожарной опасности

Категория помещения	Характеристика веществ и материалов, находящихся (обращающихся) в помещении
А повышенная взрывопожаро- опасность	Горючие газы, легковоспламеняющиеся жидкости с температурой вспышки не более 28 °С в таком количестве, что могут образовывать взрывоопасные смеси, при воспламенении которых расчетное избыточное давление взрыва в помещении более 5 кПа, и (или) вещества, способные взрываться и гореть при взаимодействии с водой, воздухом или друг с другом, в таком количестве, что расчетное избыточное давление взрыва превышает 5 кПа
Б взрывопожаро- опасность	Горючие пыли или волокна, легковоспламеняющиеся жидкости с температурой вспышки более 28 °С, горючие жидкости в таком количестве, что могут образовывать взрывоопасные смеси, при воспламенении которых развивается расчетное избыточное давление взрыва в помещении, превышающее 5 кПа
В1-В4 пожароопасность	Горючие и трудногорючие жидкости, твердые горючие и трудногорючие вещества, вещества, способные при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с другом только гореть, при условии, что помещения, в которых они находятся (обращаются), не относятся к категории А или Б
Г умеренная пожароопасность	Негорючие вещества и материалы в горячем, раскаленном или расплавленном состоянии, процесс обработки которых сопровождается выделением лучистого тепла, искр и пламени, и (или) горючие газы, жидкости и твердые вещества, которые сжигаются или утилизируются в качестве топлива
Д пониженная пожароопасность	Негорючие вещества и материалы в холодном состоянии

К техническим мерам – современные автоматические средства сигнализации, методы и устройства ограничения распространения огня, автоматические стационарные системы тушения пожаров, первичные средства пожаротушения. Тип, количество и размещение средств тушения пожаров

4.3.2 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия при ЧС.

Ликвидация чрезвычайных ситуаций осуществляется силами и средствами организаций, органов местного самоуправления, органов исполнительной власти субъектов Российской Федерации, на территориях которых сложилась чрезвычайная ситуация. При недостаточности вышеуказанных сил и средств в установленном законодательством Российской Федерации порядке привлекаются силы и средства федеральных органов исполнительной власти. Федеральный закон от 21 декабря 1994 г. № 68-ФЗ. О защите населения и территорий от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера. Все объекты, которые связаны с транспортировкой нефтепродуктов должны быть оборудованы защитными устройствами, которые отключат питание при пожаре, повышении давления и уровня загазованности, а также системами контроля и учета нефтепродуктов, системами наблюдения, сигнализации и пожаротушения.

4.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Характерные для проектируемой рабочей зоны:

Химическая лаборатория должна соответствовать санитарным нормам СНиП 535-81 и иметь следующие изолированные помещения:

1. Аналитический зал (для подготовки проб к анализу и проведение анализа).
2. Весовая.
3. Гидробиологическая (помещение для гидробиологического и токсикологического анализа)
4. Дистилляторная (специальное помещение для установки приборов и оборудования с целью получения дистиллированной воды).
5. Приборная (помещение должно содержать все необходимое для оборудования и приборов, которые в ней хранятся).
6. Ртутная
7. Термическая (для работ с повышенными температурами)

8. Моечная (помещение должно быть оборудовано специальными столами с вытяжными шкафами для удаления вредных, сильно пахнущих веществ, а также для промывания посуды кислотами и хромовой смесью)

9. Инженерная - для обработки результатов анализов и хранения документации.

10. Складские помещения - не менее двух изолированных сухих помещений для хранения запаса химических реактивов, материалов и инвентаря, оборудованные в соответствии с правилами их хранения и складирования [26].

Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны:

Правила пожарной безопасности в лаборатории

- Должны быть в наличии пожарные краны, огнетушители и песок, при необходимости специальные средства пожаротушения.
- План эвакуации.
- Ответственная группа за противопожарные мероприятия.
- Все сотрудники лаборатории должны быть обучены правилам обращения с огне- и взрывоопасными веществами, газовыми приборами, а также должны уметь обращаться с противогазом, огнетушителем и другими средствами пожаротушения, имеющимися в лаборатории.
- В помещениях лаборатории и в непосредственной близости от них (в коридорах, под лестницами) запрещается хранить горючие материалы и устанавливать предметы, загромождающие проходы и доступ к средствам пожаротушения. Не курить в помещениях.
- Запрещается установка нагревательных электроприборов без разрешения начальства. При установке необходимо соблюсти все необходимые требования.
- Запрещена эксплуатация неисправных электроприборов.

- Обязательно отключать воду и электричество после окончания работы.

Все помещения лаборатории должны соответствовать требованиям электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

Правила безопасного хранения химических реактивов

Лабораторные запасы реактивов должны храниться в специально оборудованных, хорошо вентилируемых, сухих помещениях (складах) согласно разработанной в лаборатории схеме размещения реактивов.

Основные правила:

- Соблюдать порядок при хранении.
- Запрещено расфасовывать сыпучие вещества на складе.
- На всех склянках с реактивами должны быть этикетки с указанием названия, квалификации и срока годности .
- Реактивы, которые нельзя хранить в стеклянной таре, помещают в тару из материалов, устойчивых к действию данного реактива.
- Реактивы, разлагающиеся или изменяющие свои свойства под действием света хранят в склянках из темного или желтого стекла.
- Гигроскопические вещества и вещества, окисляющиеся при соприкосновении с воздухом, должны храниться в герметичной таре. Для герметизации пробок используют парафин.
- Отработанные реактивы необходимо сливать в отдельные склянки для последующей переработки или передачи в организации, занимающихся утилизацией химических веществ [27].

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.Н.Манжай, Л.В.Чеканцева. Нефтяные дисперсные системы: учебное пособие Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – 159 с.
2. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем: [Электронный ресурс]. - Режим доступа . - <https://cyberleninka.ru/article/v/osobennosti-transportirovki-vysokovyazkih-neftyanyh-dispersnyh-sistem>
3. В.Н.Манжай, С.Г.Кулышкина, Л.В.Чеканцева, И.Г.Ященко . Состав и структура высоковязких нефтей различных месторождений// Нефть и газ. Известия ВУЗов -2018.- №1. -с. 112-118
4. Физико-химические методы совершенствования процессов добычи нефти в осложненных условиях [Электронный ресурс]. - Режим доступа . - <http://www.ogbus.ru>
5. Высоковязкие нефти и природные битумы: проблемы и повышение эффективности разведки и разработки месторождений [Электронный ресурс]. - Режим доступа . - <http://ecovestnik.ru>
6. Патент РФ 2105923, МКИ F17 D 1/16. Способ трубопроводного транспорта высоковязких нефтей.
7. Саяхов Ф.Л. Радиофизические методы в процессах добычи высоковязких нефтей. -/РЖ «Горное дело», 1984.-12с.
8. Патент РФ 2042876, МКИ F17 D 1/16. Способ снижения температуры застывания высокопарафинистых нефтей.
9. Гаврилина Т.Е. Применение акустического прогрева для повышения продуктивности нефтяных скважин. -М.: РЖ «Горное дело», 1983. - с.64-67.
10. Шаммазов А.М. Исследование влияния оптимальных концентраций асфальтосмолистых веществ и парафина на реологические

характеристики высоковязких нефтей при транспорте по магистральным трубопроводам // Инженерно-физический журнал. – 1984, - Т.46, №6 – с984-986.

11. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебное пособие / под ред. В. В. Назарова, А. С. Гродского. — Москва: Академия, 2007. — 374 с.: ил. — Рекомендательный библиографический список: с. 369. — ISBN 978-5-94628-267-3.
12. Туманян, Борис Петрович. Практические работы по технологии нефти: малый лабораторный практикум / Б. П. Туманян; Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина. — Москва: Техника, 2006. — 160 с.: ил. — ISBN 5-93969-031-9.
13. Программное обеспечение анализа изображений ImageScore Color. Руководство пользователя. Москва: ООО «Системы для микроскопии и анализа», 2007. — 1.
14. Фролов, Юрий Геннадьевич. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов / Ю. Г. Фролов. — 4-е изд., стер. — Москва: Альянс, 2009. — 464 с.: ил. — Список рекомендуемой литературы: с. 452. — Предметный указатель: с. 454-464. — ISBN 978-5-903034-819.
15. Видяев И.Г., Серикова Г.Н., Гаврикова Н.А. В426 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсос- бережение: учебно-методическое пособие / И.Г. Видяев, Г.Н. Сери- кова, Н.А. Гаврикова, Н.В. Шаповалова, Л.Р. Тухватулина З.В. Криницына; Томский политехнический университет. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. — 36 с.
16. ГОСТ 12.0.003-74 Опасные и вредные производственные факторы. Классификация

17. Лабораторный практикум по безопасности жизнедеятельности: учеб. пособие для студентов вузов / Л.И. Абрамова [и др.]; НГТУ им. А.Е. Алексеева. – Нижний Новгород, 2011. – 102 с. 3. ГОСТ 12.1.005-88 «Нормирование содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны
18. СН 2.2.4/2.1.8.562-96 Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий на территории застройки
19. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий
20. ГОСТ 12.2.062-81 «Оборудование производственное. Ограждения защитные»
21. ГОСТ 12.1.038-82 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов
22. СП 12.13130.2009 Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности
23. ГН 2.1.6.695-98 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест
24. Экологические проблемы переработки нефти. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.business-equipment.ru/pererabotka/ekologicheskie-problemy-pererabotki-nefti.html> (дата обращения 29.05.16)
25. ГОСТ 17.1.3.06–82. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране подземных вод.
26. ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).
27. Место нефтепродуктов в современном мире [Электронный ресурс]. URL: <http://diplomba.ru/work/131609> (дата обращения 29.05.16)

Приложение А
(справочное)

Effect of asphaltenes resins and paraffins on the rheological properties of oil.

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2БМ6В	Кулышкина Софья Германовна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор каф. ГРHM	Манжай Владимир Николаевич	Д.Х.Н.		

Консультант-лингвист отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОИЯ	Болсуновская Людмила Михайловна	к.ф.н		

INTRODUCTION

Learning of the behavior of anomalous oils is an urgent problem in the oil industry, because it is the way to increase the efficiency of well operation. Indeed, development of deposits of this type of oil is complicated by the manifestation of viscosity anomalies and oil mobility due to the formation of AFS and high-viscosity emulsions in the bottomhole formation zone. The urgency of the problem is growing because of the share of hard-to-recover oil has grown substantially over the past decade in the structure of Russian reserves [2]. At the same time, the extraction of such raw materials grows much more slowly than its share in the total volume of reserves. This imbalance, which is typical for the old mining regions, leads to a reduction in the resource base and a deterioration in its quality.

World reserves of heavy and bituminous oils are more than light oils and are estimated at 750 billion tons. The largest reserves are in Canada (386 billion tons, of which 25 billion tons are recoverable) and in Venezuela (335 billion tons, in which 70 billion tons are recoverable), as well as Mexico, the United States, Russia, Kuwait and China have large reserves of anomalous of oils [5].

Optimization of the processes of transportation of oil systems through pipelines is associated with the problem of reducing hydrodynamic resistance. Part of the problem can be solved by improving the technical characteristics of pipes, pumping equipment, reservoir park, etc., but it is also possible to use special purposeful influence on oil systems during transportation [6].

Objective: Development of scientific and technological methods for regulating the rheological properties of high-viscosity oils with non-Newtonian properties for optimization of production and transport processes through pipelines.

Main tasks:

1. Investigation of the influence of the shear rate on the pseudoplastic properties of samples of high-viscosity oils of various deposits using the method of rotational viscosimetry;

2. Investigation of the effect of temperature on the viscosity of oils with a high content of asphaltenes and paraffins.

3. Theoretical justification for the experimental results obtained.

Practical significance of the work. The results of the experimental and theoretical studies can be used to reduce energy costs when pumping oil both on tubing and on oil well pipelines for the system for collecting well production [7].

OBJECTS AND METHODS OF INVESTIGATION

It is necessary to take into account the molecular-component composition and the colloid-dispersed structure of oil systems when we study the composition and properties of oil. As is known, oil is a simple multicomponent mixture of individual organic compounds. It possesses a set of properties inherent in colloidal systems. (Brownian motion and diffusion of supramolecular formations, osmosis, etc.). Therefore, nowadays oil is classified as an oil dispersed system, in which strong covalent bonds between atoms are realized, as well as weak intermolecular interactions. A complex structural unit is a fragment of an oil system that has a shape close to spherical, built from oil components and capable of existing under specific thermodynamic conditions (P , T , C_i). There is a relatively ordered inner region (core) consisting of high-molecular alkanes (paraffins) or polyarene hydrocarbons and other high-molecular tar-asphaltene compounds in the complex structural unit. The core of the complex structural unit, whose radius is (r), is surrounded by a fairly loose solvate shell with a thickness (h) consisting of resinous-asphaltene compounds of low molecular weight, and therefore less capable of intermolecular interaction and the construction of ordered structures. Complex structural oil compounds occupy an intermediate position between molecular solutions and coarse heterogeneous systems. They are formed either during the dispersal of large agglomerates consisting of high-boiling oil components or in the process of condensation of individual high-molecular oil [5].

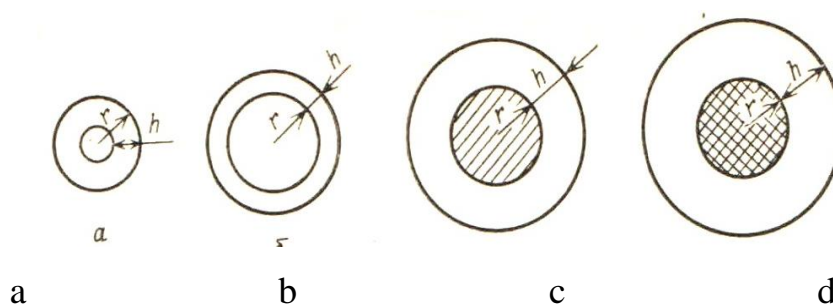


Figure 1 - Varieties of a complex structural unit.

In the figure above:

a-- pore (adsorption-solvate layer on its inner surface);

b, c, d is a complex structural unit with a nucleus of a bubble, complex, and aggregate, respectively (an adsorption-solvate layer on the surface of the nucleus); r and h are the radii and the adsorption-solvate layer of the Complex structural oil compounds.

Fluids can show differences in behavior when under stress. Fluids that obey Newton's law, where the value of dynamic viscosity (μ) is constant are known as Newtonian fluids. If μ is a constant, shear stress is linearly dependent on the velocity gradient. The most common fluids are in this category [5].

Fluids that do not obey Newton's law of viscosity are known as Non-Newtonian fluids. These are further divided into categories based on the relation between the shear stress and the rate of shear strain of the fluid. Figure 2 shows these categories.

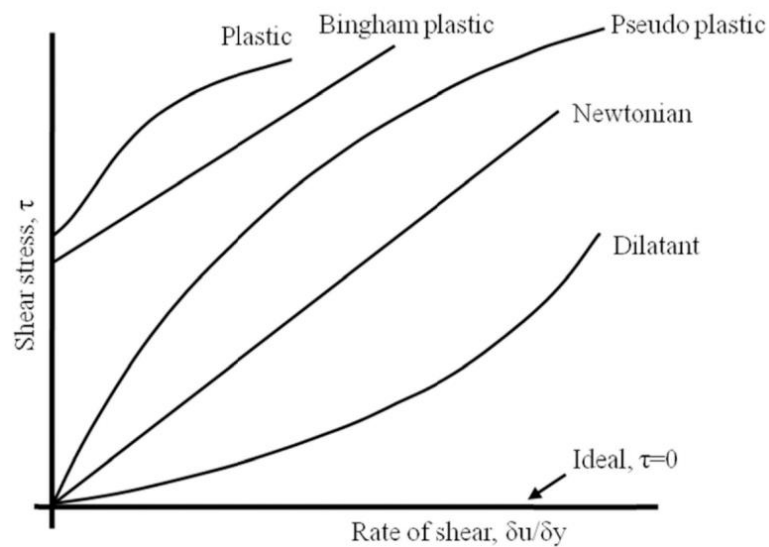


Figure 2 - Shear stress vs. Rate of shear strain

Fluids with Rheological behavior of Bingham or Ostwald de Waele compose the majority of drilling fluids used in drilling oil wells, since they have important rheological characteristics for gravels removal [1].

The Bingham model, or ideal plastic, requires theoretically that a minimum shear stress, τ_L be applied to produce some shear deformation. This minimum shear stress is called the yield stress and, when the fluid is subjected to a shear stress less than τ_L theoretically it behaves as a solid. The mathematical expression that defines the Bingham fluid is given by Equation (1)

$$\begin{aligned} \tau &= \mu_p \gamma + \tau_L & \text{for } \tau > \tau_L \\ \gamma &= 0 & \text{for } \tau \leq \tau_L \end{aligned} \quad (1)$$

Where μ_p , γ and τ_L represent plastic viscosity, rate of shear and yield stress, respectively.

The apparent viscosity is given by Equation (2):

$$\mu_a = \mu_p + \frac{\tau_L}{\gamma} \quad (2)$$

The Ostwald de Waele model, also known as the Power-Law model, shows the relation of shear stress, τ defined as:

$$\tau = K (\gamma)^n \quad (3)$$

K and n are the rheological parameters, known as *consistency index* and *behavior index*, respectively.

The Power-Law fluids are divided into two categories according to their index behavior value. For n values smaller than one and greater than zero, these fluids are called *pseudoplastics* [6]. If n is greater than 1 they are called *dilatants*. When the value of n is unity, the fluid behaves like a Newtonian fluid. The behavior of Power-Law fluids can also be analyzed by the apparent viscosity variation with

shear rate. The apparent viscosity of the fluid can be determined through Equation (4).

$$\mu_a = K(\dot{\gamma})^{n-1} \quad (4)$$

In the paper, we investigated the Newtonian (water, gasoline) and non-Newtonian liquids (oil, polymer solutions) with different properties.

Investigation of rheological properties of oil samples was carried out using the method of rotational viscometry on the "RheoTest 2" device. Rheological curves of the dependence of the shear stress (τ) on the shear rate ($\dot{\gamma}$) were obtained, on the basis of which graphical dependences of the viscosity (η) of these oils on the shear rate ($\dot{\gamma}$) at different temperatures (T) were constructed.

RESULTS OF INVESTIGATION

In this work, the sizes of complex structural units were determined using the method of photon-correlation spectroscopy, based on the count of photons of scattered laser radiation. The studies were carried out on the "Photocor Complex" instrument, developed in the Laboratory of Phase Transitions and Critical Phenomena of the Institute of Oil and Gas Problems of the Russian Academy of Sciences.

Table 1 - Composition of oil from various deposits [3]

Oil	Content, % wt.		
	Asphaltenes	Resins	Paraffins
Mogdinskaya	0,1	15,6	0,9
Usinskaya	9,9	31,1	1,1
Archinskaya	2,9	17,3	6,3

It is established that all oil samples have non-Newtonian properties at a temperature of 298 K and their viscosity varies from the maximum values at low shear rates to the minimum at high speeds (Table 2). For example, at a shear rate of $\gamma = 1 \text{ s}^{-1}$, the oil viscosity (with asphaltenes) is very high and is $\eta \sim 20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, the oil viscosity (with asphaltenes, resins and paraffins) is $\eta \sim 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, and the oil viscosity (highly resinous) is only $\eta \sim 0.04 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Oil has a difference in composition, so the difference in their viscosities is also very significant.

And only at high shear rates and high temperature, the difference in viscosities becomes less noticeable, which is a consequence of a change in the structure and size of supramolecular formations.

Table 2 - The value of the dynamic viscosity of oils at 298 K

Oil	Dynamic viscosity of oil (Pa · s)					
Rate of shear	1 c ⁻¹	9 c ⁻¹	27 c ⁻¹	49 c ⁻¹	81 c ⁻¹	145 c ⁻¹
Mogdinskaya	0,041	0,033	0,028	0,024	0,022	0,021
Usinskaya	20,79	17,07	15,44	14,06	13,09	12,52
Archinskaya	1,130	0,764	0,517	0,342	0,256	0,206

Since the numerical values of the oil viscosity differ markedly, for the comparative quantitative characteristics of these samples, the experimental results obtained were processed by the traditional method using the Oswald de Wille equation[^]

$$\eta = K \cdot \gamma^{(n-1)}$$

Oil with a high content of asphaltenes, resins and paraffins has the greatest deviation from the standard behavior of the Newtonian fluid over a wide range of temperatures due to the presence in it of a significant amount of asphalt-resinous components and refractory paraffins [5].

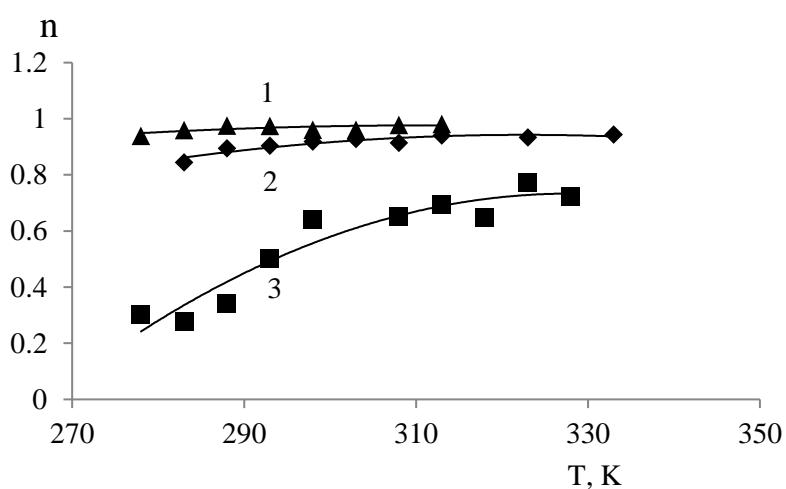


Figure 3 - Dependence of the fluidity index (n) of different oils on temperature [1]

In the figure above:

1 - resinous oil;

2 - asphalt-tar oil;

3 - oil with a high content of asphaltenes, resins and paraffins.

Such a different behavior of the investigated samples is a consequence of the different nature of the oils, that is why their component and group composition, which give the hydrocarbon mixture a colloidal character in the region of low temperatures. But in our opinion, a formal description of oil dispersed systems using the Oswald de Ville equation is quite approximate. we can get more information about the properties and structure of oil at different temperatures $[8 \pm 10]$ if we use the Arrhenius-Frenkel-Eyring equation for its quantitative description,

$$\eta = A \cdot \exp \left\{ \frac{E_B}{RT} \right\}, \quad (5)$$

The Arrhenius-Frenkel-Eyring equations can be represented as a linear function $\ln \eta = \ln A + E_v / R \cdot 1 / T$ after logarithm. The use of equation (5) for an analytical description of the properties of liquids over a wide range of temperatures makes it possible to determine the geometric dimensions of structured oil fragments under different shear loads.

Oil is not a simple mixture with a large number of organic compounds dispersed to the molecular state, and it is a dispersive system [4], in which, due to the action of intermolecular forces, supramolecular associates are formed, consisting of a set of individual molecules coordinated to each other in relatively ordered structures. The composition and size of the formed complex units depend on the content of molecules of high molecular weight paraffins in oil and on the total number of resins and asphaltenes. The dominance of certain classes of chemical compounds gives the oil a peculiar rheological behavior.

The central core of a complex structural unit, formed in asphalt-tar oil, is an aggregate of a large number of high-molecular and polycyclic asphaltenes, bound by weak intermolecular forces to some aggregate [7]. At the periphery of the nucleus in the solvation-adsorption layer of such a complex unit unit are even less interconnected molecules of oil resins.

The nucleus of a complex structural unit formed in paraffinic oil is a micro-embryo, which consists of a large number of molecules of high-molecular chain alkanes (paraffins) that are tightly packed together [2]. The periphery of the nucleus, that is, the solvation-adsorption shell, is a resin molecule that is weakly bound to the core; therefore, in the shear flow of such particles, the diffusion of the shell occurs and the size of the structural unit decreases to a certain constant value of the strong paraffin core.

Formula for calculating the size of the complex structural unit:

$$r = \left[\frac{A}{\tau \cdot (16\pi \cdot \rho / 3kT)^{1/2}} \right]^{2/5} \quad (6)$$

where r is the radius of particles of a complex structural unit; A is the pre-exponential factor of the equation; τ - shear stress, set in the rotary device; ρ is the density of the liquid; T is the temperature; k is the Boltzmann constant.

Using experimentally determined values of the coefficient A at different shear rates in a rotational viscometer at a temperature of 298 K, the sizes of the colloidal particles of the resinous Mogdin oil were calculated, which (with an increase in the shear rate) decrease in sizes from 40 nm to 5 nm, which indicates the destruction of complex structural units of oil in the process of layered friction (Fig. 4). When the complex structural units are destroyed, the solvate-adsorption layer is removed from the outer sphere of the particles. With a further increase in shear stress (shear rate), the destruction of the nucleus of complex structural units also occurs.

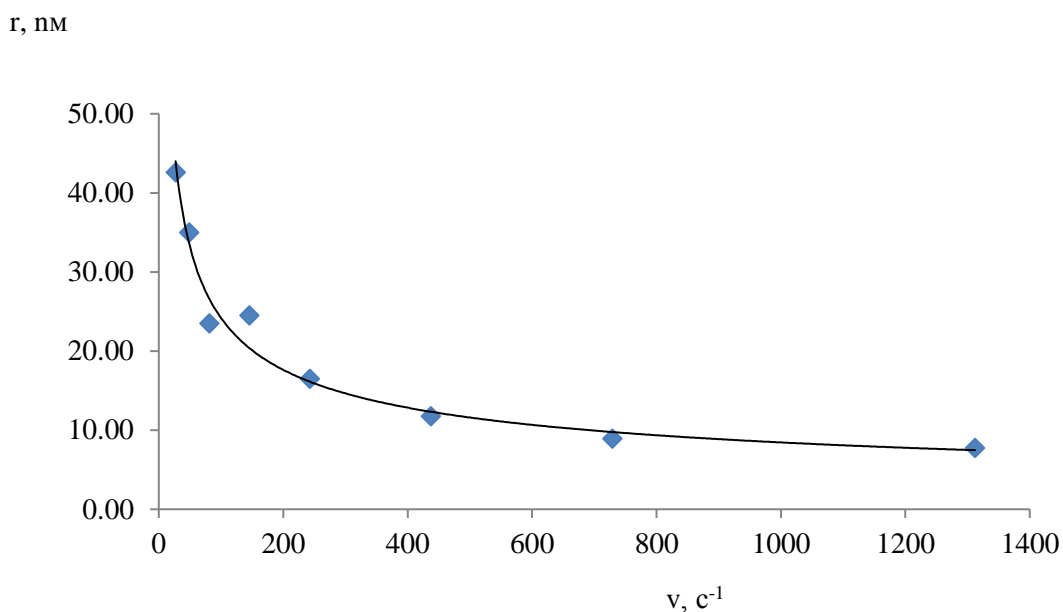


Figure 4 - The radius of the colloid-dispersed complex structural units of the resinous oil of the Mogdinsky deposit at $T = 298$ K, calculated at different shear rates.

The oil of the Mogdinskoe deposit with a high tar content, which underwent the destruction of its complex structural units in the shear field to dimensions of ~ 5 -10 nm (Figure 4), reversibly regains its size over time, as evidenced by the results (Fig. 5) obtained by the photon- correlation spectroscopy based on the photon count of scattered laser radiation. As an additional option, greatly expanding the capabilities of the device, the optical-mechanical unit was modified by installing an additional diode infrared laser ($\lambda = 980$ nm) and the Photocor-PC3 photon counting system. Using a laser with this wavelength, allows us to conduct studies of low-transparency media [3].

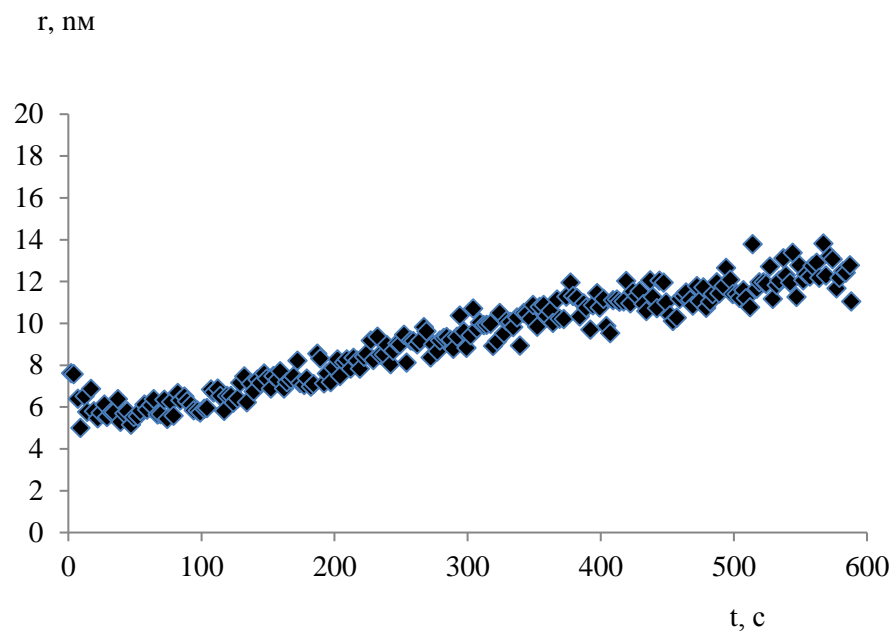


Figure 5 - Change in time of the particle size of the resting oil of the Mogdinsky deposit.

In addition to experiments with three samples of oil from different fields (discussed above), rheological studies of asphalt-tar oil of the Yaregskoye field and Yarakta oil with high paraffin content and extremely low tar and asphaltene content were carried out.

CONCLUSION

The main results that were obtained during the investigation:

1. The presence of associates (complex structural units) in the dispersive oil environment, which consist of high-molecular-weight asphaltenes, resins and paraffins, leads to a deviation from Newton's law for moving liquids. The degree of non-Newtonian behavior of various oil samples depends both on its composition, temperature and magnitude of the external force .

2. Complex structural units, which are reversibly formed due to weak intermolecular forces, have a different structure and different resistance to the shear stress that destroys them. The nuclei of complex structural units consist of high-molecular paraffins and, in contrast to nuclei from asphalt-resinous compounds, have greater resistance to shear stress.

3. In accordance with the equations obtained in the work, the relative costs of electricity per transfer of a unit of oil are reduced when its viscosity decreases. The viscosity of oil can be reduced not only when it is heated or when depressant additives are introduced, but also by increasing the shear rate when it is pumped.

REFERENCES

1. V.Manzhay, L.Chekantseva. Oil dispersed systems: a training manual Tomsk Polytechnic University. - Tomsk: Publishing house of Tomsk Polytechnic University, 2016. - 159 p.
2. C. Fernandes. Development length in planar channel flows of inelastic non-Newtonian fluids// Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics Articles – 2018. p 13-18
3. Malcolm M.Cross. Rheology of non-Newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems// Journal of Colloid Science 1965. - №5
4. Salvatore Girardo, Roberto Cingolani, and Dario Pisignano. Microfluidic Rheology of Non-Newtonian Liquids. [Electronic resource]. - Access mode . - <https://pubs.acs.org>
5. Composition, properties, structure and fractions of asphaltenes of oil dispersed systems: [Electronic resource]. - Access mode . - <https://cyberleninka.ru>
6. V.Manzhai, S.Kulyshkina, L.Chekantseva, I.Yashchenko. Composition and structure of high-viscosity oils of various deposits // Oil and gas. News of Higher Educational Establishments -2018.- №1. -p. 112-118
7. Morton M. Denn. Fifty years of non-Newtonian fluid dynamics: : [Electronic resource]. - Access mode . - <https://onlinelibrary.wiley.com>